

N° d'ordre : I. D. 16

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Yvan COUDERC

Ingénieur-Chimiste I. C. T. I. C.
Licencié ès Sciences-Physiques

PREMIÈRE THÈSE

BRAI DE HOUILLE

ESSAI D'EXTRACTIONS RATIONNELLES PAR SOLVANTS

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 27 Juin 1960, devant la Commission d'examen

Président : M. DUPLESSIS-KERGOMARD

Membres du Jury :

MM. PARIAUD }
DAUPHIN } **examineurs**

T H E S E S

présentées

à la Faculté des Sciences
de l'UNIVERSITE de CLERMONT-FERRAND

pour obtenir
le titre d'Ingénieur-Docteur
par

Yvan COUDERC
Ingénieur-Chimiste I.C.T.I.C.
Licencié-ès-Sciences-Physiques

Première Thèse

"BRAI DE HOUILLE"
"ESSAI D'EXTRACTIONS RATIONNELLES PAR SOLVANTS"

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 27 Juin 1960, devant la Commission d'examen :

Président : M. DUPLESSIS-KERGOMARD

Membres du Jury :

MM. PARIAUD
DAUPHIN } examinateurs





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548606_0007

FACULTE DES SCIENCES
UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

Doyen M. REMY Paul
Assesseur M. DUBOIS Emmanuel

PROFESSEURS

M.	DUBOIS Emmanuel	Physique	T
M.	HOVASSE Raymond	Zoologie générale et appliquée	T
M.	CHAZE Jean	Botanique pure et appliquée	T
M.	RAMBAUD René	Chimie	T
M.	REMY Paul	Chimie Industrielle	T
M.	BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle	T
M.	ROQUES Maurice	Géologie Minéralogie	T
M.	LAPADU HARGUES Pierre	Minéralogie	T TP
M.	TRUFFAULT Robert	Chimie	T TP
M.	LUTZ Hubert	Zoologie	T TP
M.	RAOULT Gaston	Physique	T
M.	SAMUEL Pierre	Calcul différentiel et intégral	T
M.	CHAMPAGNAT Paul	Botanique	T TP
M.	DUPLESSIS KERGOMARD Alain	Chimie P.C.B.	T TP
M.	KRASNER Marc	Algèbre supérieure	T
M.	N	Physique expérimentale	T

MAITRES DE CONFERENCES

M.	PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique	(Pr. s. chaire)
M.	AVAN Louis	Physique S.P.C.N.	(Pr. s. chaire)
Mme	HENNEQUIN Françoise	Mathématiques	
M.	de PUYTORAC Pierre	Biologie 3e cycle	
Melle	BERTHET Ginette	Physique	
Mme	AVAN Madeleine	Physique	
Mme	LAFON Monique	Mathématiques	
M.	COMBE René	Physique	
M.	LOISEAU Jean	Botanique	
M.	DELOST Pierre	Physiologie animale	
M.	PETERLONGO Jean-Marc	Géologie	

A mon Maître

Monsieur le Professeur Jean-Charles PARIAUD

A ma Femme

A mes Parents

A mes Camarades

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Clermont-Fd, dirigé par Monsieur le Professeur PARIAUD.

Que Monsieur PARIAUD me permette de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli avec bienveillance dans son laboratoire. Il a été le Maître dynamique qui a facilité mes travaux par ses conseils et encouragements au cours des trois années pendant lesquelles il m'accepta au nombre de ses chercheurs.

Je prie Monsieur le Professeur LETORT et Monsieur CHERADAME, Directeurs Généraux du Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France de bien vouloir croire à ma reconnaissance. Ce sont eux qui m'ont permis d'acquérir le titre d'Ingénieur-Docteur.

Je remercie Monsieur le Professeur DUPLESSIS-KERGOMARD et Monsieur le Professeur DAUPHIN qui ont accepté de présider et participer au Jury qui a sanctionné ce travail.

INTRODUCTION

La décomposition pyrogénée de la houille à 1.000-1.200° conduit aux produits industriels suivants :

- Gaz
- Goudron
- Eaux ammoniacales
- Benzols
- Coke

Le goudron de houille, source de phénols et d'hydrocarbures, est soumis à une distillation fractionnée conduite entre 70 et 360°, le résidu solide constitue le "brai" qui représente 50 à 60 % du poids de goudron initial.

Les goudrons proviennent en général des fabrications de gaz d'éclairage ou de coke, et diffèrent assez peu l'un de l'autre : le goudron d'usine à gaz est plus dense et moins brillant que celui de cokerie. La carbonisation de la houille à basse température (400-600°) conduit à un goudron qui diffère sensiblement des précédents ; il ne contient plus que 20 à 30 % de brai. Ces indications sont précieuses pour définir l'origine du brai.

Le brai de houille est un sous-produit important de la distillation des goudrons qui serait grandement revalorisé par une connaissance plus approfondie de sa constitution.

L'analyse immédiate du brai de houille représente un problème expérimental extrêmement complexe, étant donné le nombre et la diversité des constituants, et la facile transformation d'un grand nombre d'entre eux. Une liste même très longue de corps simples extraits du brai ne peut permettre par synthèse aucune reconstitution.

Un grand pas en avant serait réalisé par la connaissance de groupes caractéristiques, en nombre peu élevé, dont les propriétés relatives permettraient probablement de connaître et de transformer les qualités du brai, donc son emploi.

Les essais de fractionnement sont à ce jour extrêmement nombreux. Il est possible de les répartir en trois principaux groupes:

- 1°) - Séparations en fractions présentant à divers degrés les propriétés du brai relatives à l'agglomération, à la cokéfaction, etc...
- 2°) - Séparations en espèces chimiques bien définies : carbures aromatiques, phénols, amines, etc...
- 3°) - Analyse immédiate partielle par des méthodes classiques ou plus nouvelles : chromatographie, électrophorèse par exemple.

Ces fractionnements reposent en général sur deux procédés : la distillation du brai sous vide et l'extraction sélective par solvants.

KRUBER⁽¹⁾ puis FRANCK⁽²⁾ s'attachèrent à la séparation des constituants du brai par distillation fractionnée et purent ainsi isoler un certain nombre de produits purs. Cette méthode laisse à désirer pour l'étude même du brai. En effet, comme l'a montré HUGUES⁽³⁾, il est à craindre que, sous l'action de la chaleur, le brai soit le siège d'importantes modifications chimiques. Ce risque est partiellement écarté avec le fractionnement par solvants.

Le premier fractionnement de ce type proposé par DEMANN⁽⁴⁾ est réalisé en trois stades :

- Insoluble dans le benzène
- Soluble dans le benzène
- Insoluble dans l'éther de pétrole
- Soluble dans l'éther de pétrole

La méthode d'ADAML, SHANNAN et G.S. SACK⁽⁵⁾, reprise ultérieurement par BADENHORST et FEROLD⁽⁶⁾ permettrait d'obtenir quatre groupes :

- Produits insolubles dans la pyridine : C₁
- Produits { solubles dans la pyridine : C₂
insolubles dans le toluène
- Produits { solubles dans le toluène : C₃
insolubles dans l'éther de
pétrole (80-100°)
- { solubles dans l'éther de : C₄
pétrole (80-100°)

GREENHOW et SMITH⁽⁷⁾ utilisent pour un fractionnement voisin de celui-ci : la pyridine, le benzène et l'éther de pétrole (60-80°), KRENKLER⁽⁸⁾ emploie la pyridine, le xylène et la décaline.

WIELAND et MULLER⁽⁹⁾ fractionnent le brai de houille successivement par :

- l'éther de pétrole froid
- le méthanol froid
- l'éther de pétrole chaud
- le méthanol chaud
- l'éther
- l'acétone à froid et à chaud
- le benzène

MALLISON⁽¹⁰⁾ enfin propose une méthode assez généralement adoptée et qui conduit à cinq fractions :

- Résines H : Résines de haut poids moléculaire insolubles dans le mélange huile anthracénique-pyridine ;
- Résines M : Résines de poids moléculaire moyen, solubles dans le mélange précédent, insolubles dans le benzène ;
- Résines N : Résines de bas poids moléculaire, solubles dans le benzène, insolubles dans le méthanol ;
- Huiles M : Huiles de haut poids moléculaire, solubles dans le méthanol, insolubles dans le mélange eau-méthanol ;

- Huiles N : Huiles légères solubles dans le méthanol dilué.

De nombreuses variantes sont proposées. Parmi celles-ci, nous trouvons les travaux de SCHÄFFER⁽¹¹⁾, HUGUES⁽³⁾, WOOD et PHILIP⁽¹²⁾, SIMEK, LUDMILLA et HELM⁽¹³⁾, DICKINSON⁽¹⁴⁾ etc...

Tous ces fractionnements sont arbitraires, ils dépendent de la nature et des proportions de solvants. Il serait aisé de démontrer que chacune des fractions obtenues peut contenir théoriquement tous les constituants initiaux. Seules leurs proportions relatives peuvent être modifiées. Les propriétés de chaque fraction sont évidemment différentes de celles du brai initial, mais le problème reste entier.

Les travaux effectués par PARIAUD et ses collaborateurs ont donc été orientés vers les séparations par extractions totales.

PARIAUD et DUFOUR⁽¹⁵⁾ puis PARIAUD et DELESSARD⁽¹⁶⁾ ont pu montrer l'existence de trois groupes de corps dans le brai : I, A, B. Le principe de ce fractionnement repose sur l'extraction totale, par la pyridine, de tous les corps solubles d'un échantillon de brai et la reprécipitation par addition d'eau.

L'extraction par la pyridine conduit à un insoluble "permanent" I et une solution S. L'addition à S de quantités croissantes d'eau permet de constater :

- 1°) - Une précipitation continue de corps, noirs, pulvérulents jusqu'à addition de 30 volumes d'eau pour 100 de solution S. L'ensemble de ces corps constitue le groupe A..
- 2°) - Un arrêt de précipitation entre 30 et 35 volumes d'eau pour 100 de solution S.

3°) - Une nouvelle précipitation par addition de volumes d'eau supérieurs à 35 pour 100. Les corps qui précipitent dans ce cas sont goudronneux et et difficilement récupérables, ils forment le groupe B.

La méthode est reproductible, mais malheureusement très longue.

Notre but a été de rechercher une méthode plus rapide qui permettrait d'obtenir la fraction B. Ainsi, après séparation de B, l'insoluble serait constitué de I + A ; comme I est un insoluble permanent, le problème expérimental s'en trouverait considérablement simplifié.

Les corps de B étant les plus solubles, nous avons pensé à l'extraction totale par solvants sélectifs.

Le premier critère d'identité entre la fraction B définie par nos prédécesseurs et la fraction que nous tentons d'obtenir était le pourcentage de corps extraits. On trouvera donc dans une première partie une étude systématique d'un certain nombre de solvants, susceptibles de confirmer une nette différenciation entre les deux fractions A et B par analogie avec la méthode de reprécipitation.

Ces essais systématiques appliqués à un brai ont été étendus au plus grand nombre possible de brais possédant des qualités industrielles différentes.

On pouvait espérer, en retour, que notre méthode permettrait d'établir sur ses résultats une nouvelle classification des échantillons de brais.

Dans une deuxième partie, nous présentons un essai de caractérisation des corps solubles, dans des solvants définis dans la première partie de ce travail et qui constituent une fraction appelée B' par analogie avec la fraction B.

PREMIERE PARTIE

ESSAI DE FRACTIONNEMENT DU BRAI PAR SOLVANTS

Cette première partie traitera de l'étude de l'extraction limite par solvants des fractions les plus solubles du brai de houille.

Le brai est un ~~solide~~ compact au nombre impressionnant de constituants. Ceux-ci n'ont pas, à priori, de raison de rester sans action les uns sur les autres ou sans action sur les molécules de solvant. Les extractions dépendent donc d'un certain nombre de paramètres.

La composition du liquide en équilibre avec la phase solide varie avec la grosseur des grains, le temps de contact, le volume de solvant, la température, et enfin avec certains facteurs extérieurs tels que l'action de l'air ou de la lumière.

L'obtention de fractions toujours identiques est donc très difficile malgré des conditions opératoires sévèrement reproduites.

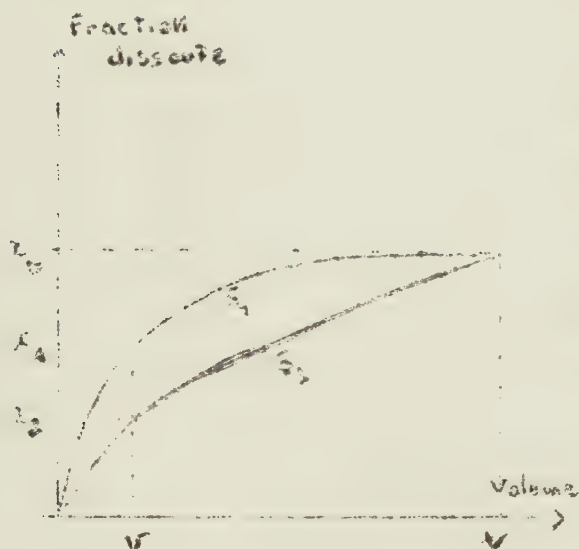
Seules, les fractions résultant d'une extraction totale par un solvant donné permettent d'envisager raisonnablement l'étude d'un fractionnement spécifique ainsi que celle des structures.

Par extraction totale il faut entendre : épuisement complet des corps solubles par un volume quelconque de solvant. Ce volume sera tel qu'une nouvelle addition de solvant neuf au résidu n'entraîne aucune dissolution quel que soit le temps de contact. Nous avons fixé pratiquement la limite de solubilité admise expérimentalement à

$$10^{-7} \text{ g/cm}^3$$

Cette définition nous conduit à deux remarques importantes :

- La notion de solubilité envisagée ici est fort différente de la notion classique. En effet, si un corps peu soluble figure dans un brai en faible quantité, un volume v de solvant suffira à son extraction. Par contre, un corps soluble figurant en grande proportion nécessitera un volume V avec $V > v$.



- Soit un volume v d'un solvant S_1 extrayant à la limite une fraction x_1 de brai. Ce volume v de solvant S_2 extraiera x_2 du même brai. Si la fraction x_2 est, en poids, inférieure à la fraction x_1 , suivant la notion commune S_2 serait moins bon solvant que S_1 , nous dirons seulement que la vitesse d'extraction qu'on peut définir par dx/dV avec S_1 est plus rapide qu'avec S_2 : S_2 sera un solvant lent. Mais rien ne prouve, à priori, qu'un volume V de S_2 , ne puisse extraire la quantité x_2 égale à x_1 . Les solvants S_1 et S_2 seront dits analogues. Ils sont

en effet tous deux susceptibles d'éliminer d'un échantillon X d'un brai la même quantité de corps "solubles".

Par contre, si à extraction totale, la quantité x_2 est inférieure ou supérieure à x_1 , nous dirons alors que S_2 que S_2 est moins bon ou meilleur solvant du brai considéré que S_1 . Nous nous proposons donc, dans ce chapitre, d'étudier le comportement de différents solvants par rapport à différents brais.

A - EXTRACTIONS PAR SOLVANTS

Des essais antérieurs, effectués dans le même laboratoire, laissaient supposer que certains alcools aliphatiques avaient le même pouvoir solvant pour un brai déterminé. D'autre part, on avait constaté que les solvants aromatiques correspondaient à une limite d'extraction supérieure à celle des solvants aliphatiques.

Ces remarques avaient conduit à formuler l'hypothèse de classes de solvants différenciées

- soit par leur structure moléculaire : chaîne droite et nombre de carbone, cycle, noyau aromatique,
- soit par le groupement fonctionnel attaché au radical.

Nous avons donc choisi les solvants de telle façon que nous puissions vérifier ces hypothèses pour un brai, nous proposant ensuite de généraliser notre étude à plusieurs brais.

Solvants

Les solvants utilisés sont ainsi répartis :

		E	F
Carbures	(Hexane n	69°	-94°
	) Octane n	126°	-56°5
	(Tétradécane n	252°5	5°5
	) Cyclohexane	81°5	6°5
	(Benzène	80°	5°5
Alcools	(Méthylique	64°5	-97°8
	) Butylique n	118°	-89°
	(Amylique n	138°	-78°5
	) Cyclohexanol	161°	24°
	(Benzylique	205°	-15°5
Amines	(Butylamine n	78°	-50°5
	) Aniline	184°5	- 6°2
Dérivés nitrés	(Nitrobenzène	211°	5°7

Caractéristiques des brais étudiés

La première partie de cette étude est relative à un brai fourni par le GAZ DE FRANCE : (n° 1).

Ce brai a été obtenu dans les conditions suivantes :

- alimentation de l'appareil Abder Halden : 5.000 kg/h
- température de la cornue : 305°
- injection de vapeur 572 kg/h
- température de chauffage de la vapeur d'eau 290°

Le goudron distillé a pour origine :

- 80 % : usine à gaz à haute température
- 20 % : cokerie

Le brai représente 50 % de la charge en goudron de l'appareil. Son point de ramollissement Kramer-Sarnow est de 73°.

Les caractéristiques des autres brais sont résumées dans le tableau I. Ces brais sont identifiés par un numéro :

- n° 1 : G.F.1
- n° 2 : Cerchar 202 AG (1)
- n° 3 : " 238 AG
- n° 4 : " 227 AG
- n° 5 : Barrett
- n° 6 : Badenia

1) - Mode opératoire

Quelques publications de travaux sur le brai (17), (18), (19) signalent l'influence de la lumière et de l'oxygène de l'air. Toutes les opérations seront donc faites à l'abri de la lumière et sous atmosphère inerte (azote commercial). D'autre part, nous nous sommes efforcés d'opérer à la température ambiante afin d'éviter toute modification thermique du brai.

(1) Ces noms sont ceux donnés par les utilisateurs.

TABEAU I

Nom du brai	Origine du brai	Origine du goudron	Qualité de l'agglomération	Point Kramer-Sarnow
n° 2	Huile Goudrons Dérivés	Cokerie	Excellente	69,5
n° 3	Anglais	distillation horizontale	Moyenne	69,4
n° 4	Anglais	distillation verticale	Mauvaise	75,5
n° 5	U.S.A.	distillation à haute température	Excellent	78
n° 6	Allemand	Diverses (hautes températures)	Excellent	78

a) Préparation de l'échantillon de brai

Le brai brut, finement moulu, est passé au tamis de 200 et conservé en flacon hermétiquement clos sous azote. Toutes les extractions sont effectuées à partir de la même quantité initiale de brai : 1 g.

b) Mise en solution

La prise d'essai de brai est mise en contact, pour chaque extraction, avec des volumes croissants de solvants.

$$V = 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 \text{ cm}^3$$

Les flacons sont agités, pendant 48 heures, sur une machine à secousses, thermostatée à 25° C.

L'insoluble est récupéré par centrifugation à 5000 t/mn dans des pots en verre de 100 cm³.

c) Détermination de la quantité dissoute

La fraction solubilisée pourrait être obtenue par évaporation directe du solvant. Cette méthode entraîne un certain nombre de difficultés :

- Récupération intégrale du liquide après centrifugation difficile, donc augmentation des erreurs.
- Volume important de solvant à évaporer, certains ayant un point d'ébullition élevé.
- Elimination complète très longue, le résidu de l'évaporation étant goudronneux.

Pour ces multiples raisons, nous avons préféré peser l'insoluble. On obtiendra la fraction soluble par différence :

$$S = 1 - R$$

Après centrifugation dans des pots préalablement tarés, l'insoluble est lavé avec un très mauvais solvant du brai, chargé d'éliminer la solution et de laisser intégralement l'insoluble. Il doit être volatil pour être évaporé à l'étuve à vide dont la température n'excède jamais 50° C. Le résidu sec est pesé à poids constant.

Il est nécessaire de remarquer que les déterminations pondérales sont effectuées directement sur les pots de centrifugation afin de limiter les causes d'erreurs dues à la manutention.

2) - Résultats

Malgré les précautions prises, l'erreur relative est importante : elle est en moyenne voisine de 2/100. L'erreur absolue sur la pesée voisine de 1 mg en est la cause principale, elle est due aux manipulations. A cette erreur vient s'ajouter surtout pour les forts pourcentages d'insoluble (V petit), l'erreur causée par l'adsorption d'une certaine quantité de solvant entraînant une erreur relative sur ces valeurs supérieure à 2/100.

Nous avons tout d'abord déterminé avec soin les pourcentages de brai n° 1 extraits par des volumes croissants d'hexane. Ces résultats figurent dans le tableau II.

TABLEAU II

(Volumes (cm ³) :		100	:	200	:	300	:	500	:	1000	:	2000
S en %	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
	:	34,5	:	38,7	:	44	:	50	:	53	:	55,4
	:	32,7	:	40,2	:	44,8	:	49,1	:	52	:	56,7
	:	28,9	:	40,3	:	44,3	:	49,3	:	52,1	:	55,1
	:	30,6	:	38,2	:	44,5	:	49,7	:	51	:	56,5
	:	29,1	:	39	:	44,7	:	48,6	:	52,9	:	56,9
	:	:	:	38,1	:	:	:	49,6	:	52,2	:	56,6
	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

La figure (1) représente la variation du pourcentage dissous, avec le volume.

Nous avons ensuite étendu ces mesures à tous les solvants choisis.

Nous donnons dans le tableau III les pourcentages de corps solubles, suivant le volume de solvant utilisé, pour le brai n° 1.

Nous avons limité les volumes d'extraction à 2000 cm³ pour 1 g, car au-delà de cette valeur toute détermination pondérale devient illusoire : les erreurs étant trop importantes.

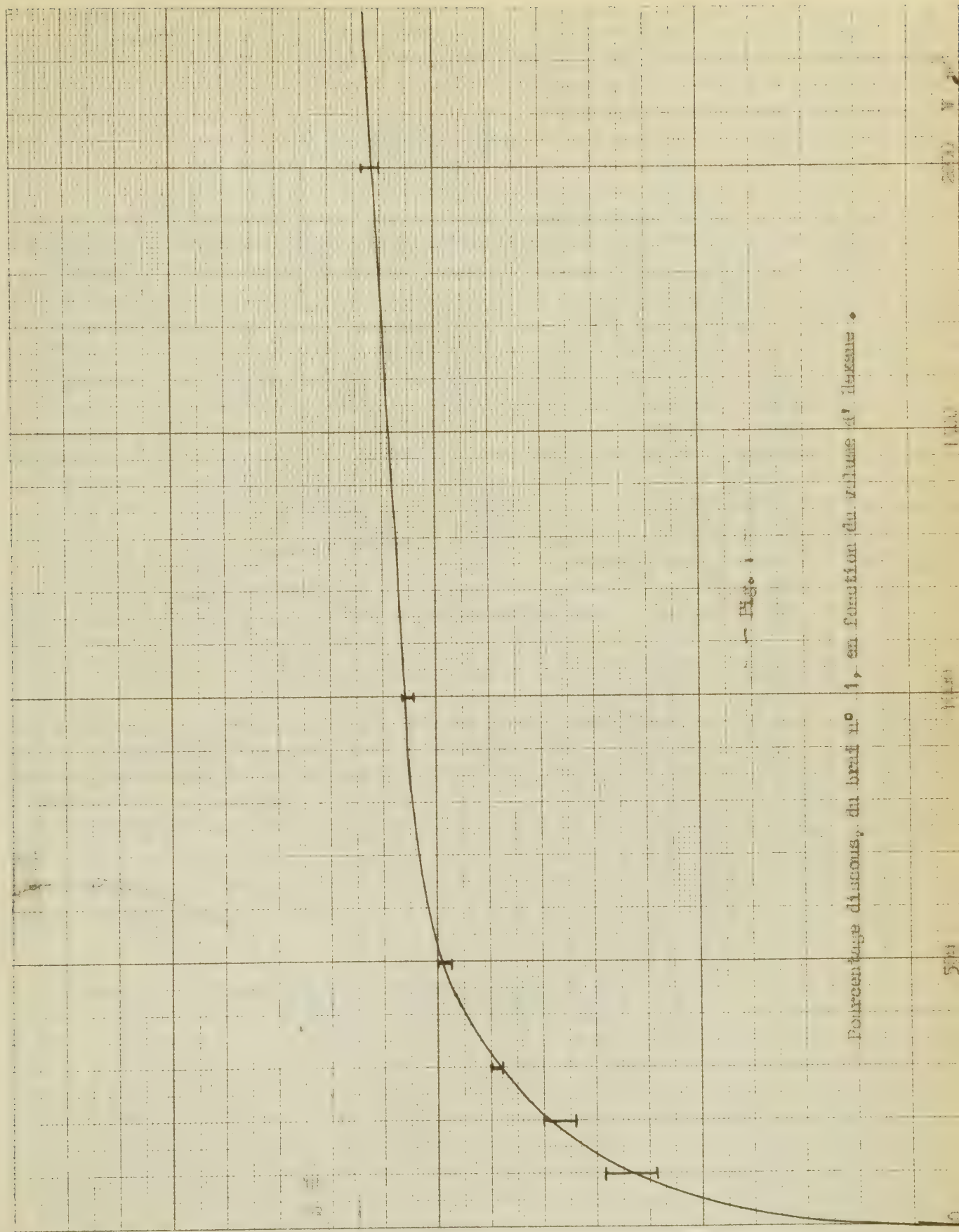


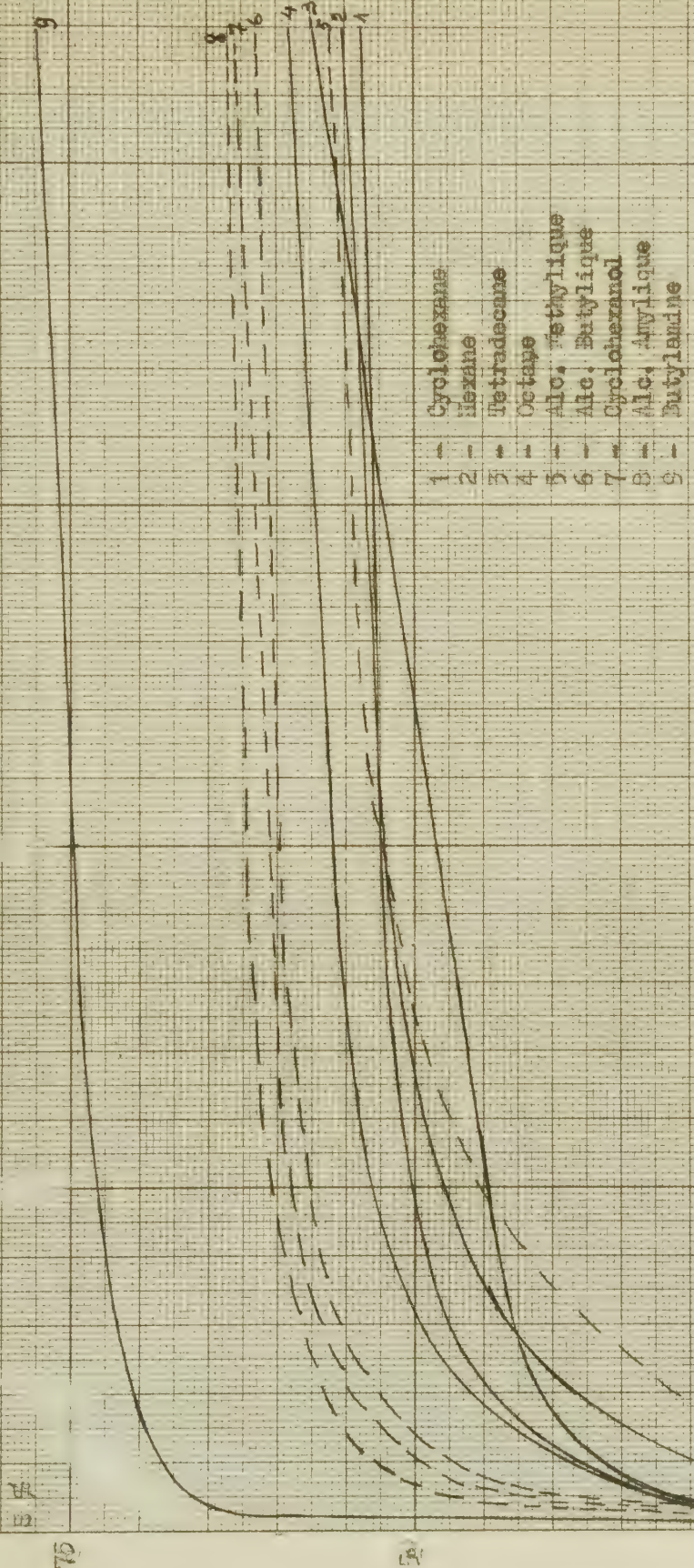
Fig. 1

Pourcentage dissous, du bras n° 1, en fonction du volume d'hexane.

TABLEAU III

Solvant \ Volume	50	100	200	500	1000	2000
Hexane	22,5	31,5	39,5	49,6	53	56
Octane	31,5	39,5	46,5	52,5	56	58,5
Tétradécane	31,5	36,5	40,5	45	48,5	56,3
Cyclohexane	31	38,8	44,5	49,7	51,5	53,5
Benzène	61,8	64,5	66,7	70	71,3	74
Alc. méthylique	18	23,5	31	45	52	56
Alc. butylique	42,5	47,5	52,5	57,5	59,5	61
Alc. amylique	46,8	52,8	56,5	60	62,3	63,6
Cyclohexanol	44	49,8	54,5	58,8	60,5	62,8
Alc. benzylique	70	73	76,5	78	80	84
Butylamine	66	68,5	70,1	72,7	75	77,4
Aniline	77	80,4	82	86,7	88	90,6
Nitrobenzène	93	93	93	93,2	94,2	96,4

Pourcentage de corps solubles du brai n° 1
suivant le solvant considéré



- 148. 2 -

Variation du pourcentage dissous avec le volume pour divers solvants - Essai n° 1.

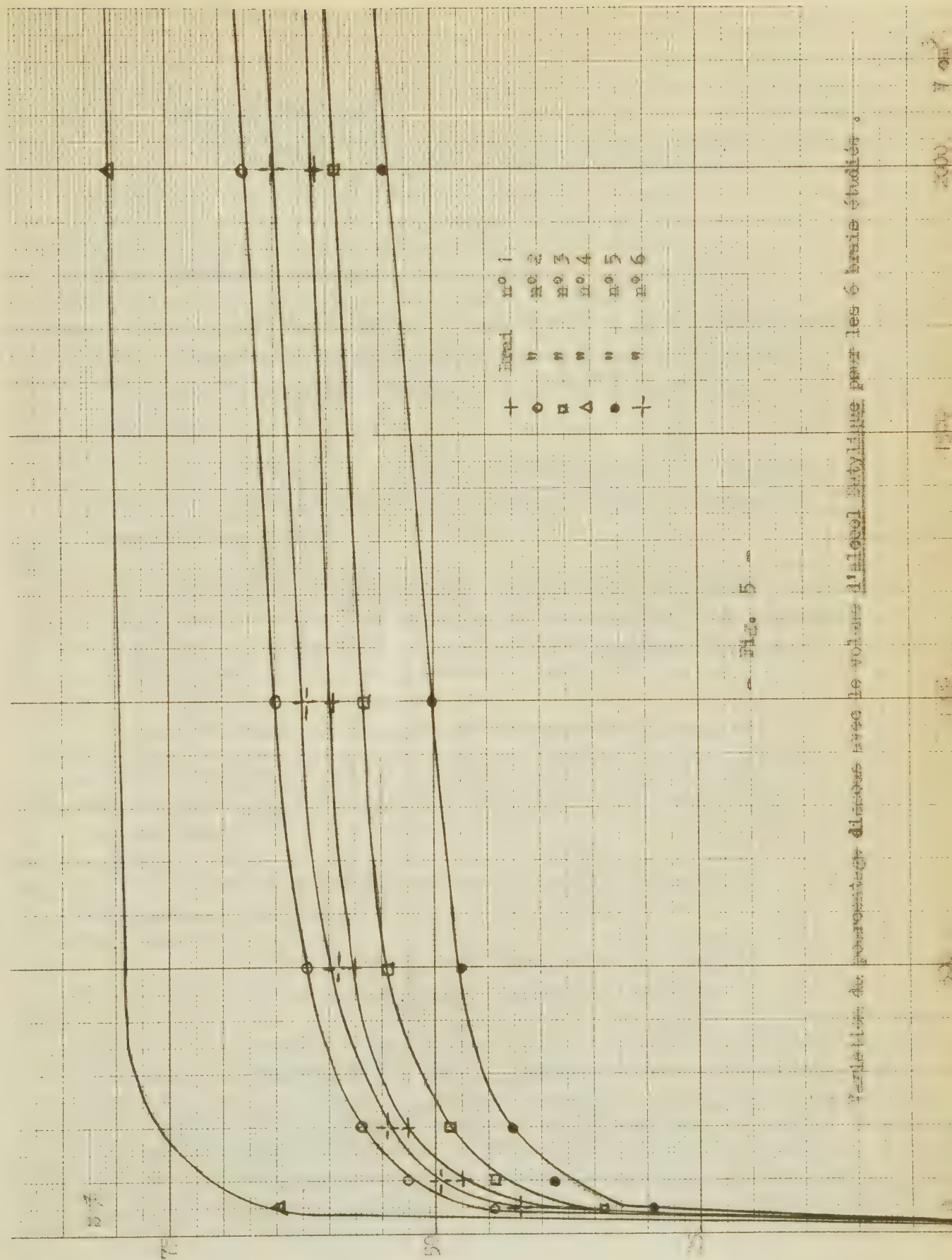


Fig. 5

Variation du pourcentage d'alcool avec le volume d'alcool éthylique pour les étrial étudiés.

3) - Courbes d'extraction

Nous avons tracé (fig. 2 et 3 les courbes représentatives de la fonction :

$$S = f (V)$$

pour différents solvants.

L'étude du tableau III nous montre qu'il existe une nette séparation entre deux groupes de solvants. Nous avons donc tracé les courbes d'extraction sur deux graphiques différents.

L'examen du réseau de courbes obtenu pour un même brai et des solvants différents permet de dégager un certain nombre de remarques :

1) - Les courbes d'extraction ont une pente continuellement décroissante et dès 2000 cm³ elle est très faible pour beaucoup de solvants. L'existence d'une limite d'extraction est donc envisageable.

2) - Il n'est pas possible d'affirmer qu'un groupe de solvants, même restreint, corresponde à une même valeur de la limite S_L d'extraction du brai par un volume $V = V_{\infty}$ de solvant.

3) - Dans tous les solvants choisis, deux classes apparaissent nettement :

- a) Les solvants pour lesquels $S_L < 63-65 \%$
- b) Les solvants pour lesquels $S_L > 80 \%$

Il paraît utile de rappeler ici les valeurs analogues trouvées par DELESSARD⁽¹⁶⁾ dans sa méthode de reprécipitation des solutions pyridiques par addition d'eau. Au cours de cette précipitation apparaissait une discontinuité séparant nettement les 60 % de la fraction la plus soluble des 25 % de la fraction la moins soluble (en rappelant évidemment que 15 % environ constituaient l'"Insoluble permanent" dans n'importe quel solvant).

4) - Chaque fonction donne, quel que soit le nombre d'atomes de carbone que compte la chaîne aliphatique un réseau très groupé de courbes aboutissant toutes à des valeurs limites très voisines (exception faite de l'alcool méthylique).

5) - Que le comportement propre à chaque molécule dans un même groupe garde une spécificité qui se traduit fréquemment par la pente initiale de la courbe.

6) - Que pour des valeurs v comprises entre 1000 et 2000 cm^3 pour 1 g de brai la pente n'est jamais négligeable ce qui indique que dans aucun cas "l'extraction totale" n'est encore menée à bien.

4) - Généralisation

L'échantillon de brai soumis aux expériences précédentes a été choisi sciemment de qualités industrielles moyenne. Il s'agissait alors de vérifier et peut-être de confirmer que les résultats acquis n'étaient pas dûs au hasard du choix d'un échantillon.

La méthode de fractionnement a été appliquée à 5 autres brais dont les caractéristiques données précédemment indiquent qu'ils sont fort différemment appréciés par leurs utilisateurs.

Les résultats expérimentaux sont groupés dans les tableaux suivants (IV à XVI) dans l'ordre des pourcentages extraits croissants. La comparaison des brais entre eux peut être faite sur la série de figures où les courbes d'extraction ont été groupées par solvant : (fig. 4, 5... 16).

TABIEAU IV - (Alcool méthylique)

Brai \ Volume	50 cm ³ /g	100 cm ³ /g	200 cm ³ /g	500 cm ³ /g	1000 cm ³ /g	2000 cm ³ /g
n° 5	11	15,3	19,5	29,4	38,5	47,5
n° 3	17,5	22,5	28,7	40	48,8	51,2
n° 1	18	23,5	31	45	52	56
n° 6	17	23	29,2	42,5	51	56,5
n° 2	19,3	27,3	33,6	46,2	55,4	59,5
n° 4	35,3	38,3	44	54,8	61,7	69,5

TABIEAU V - (Alcool butylique)

Brai \ Volume	50 cm ³ /g	100 cm ³ /g	200 cm ³ /g	500 cm ³ /g	1000 cm ³ /g	2000 cm ³ /g
n° 5	29,4	39	42,8	47,4	50,2	54,6
n° 3	34,2	44,4	48,7	54,4	56,4	59,1
n° 1	42,5	47,5	52,5	57,5	59,5	61
n° 6	41,7	49,4	54,3	59	62	65,2
n° 2	44,5	52,5	56,9	62	64,9	68
n° 4	64,8	72,3	76	78,7	79,5	80,1

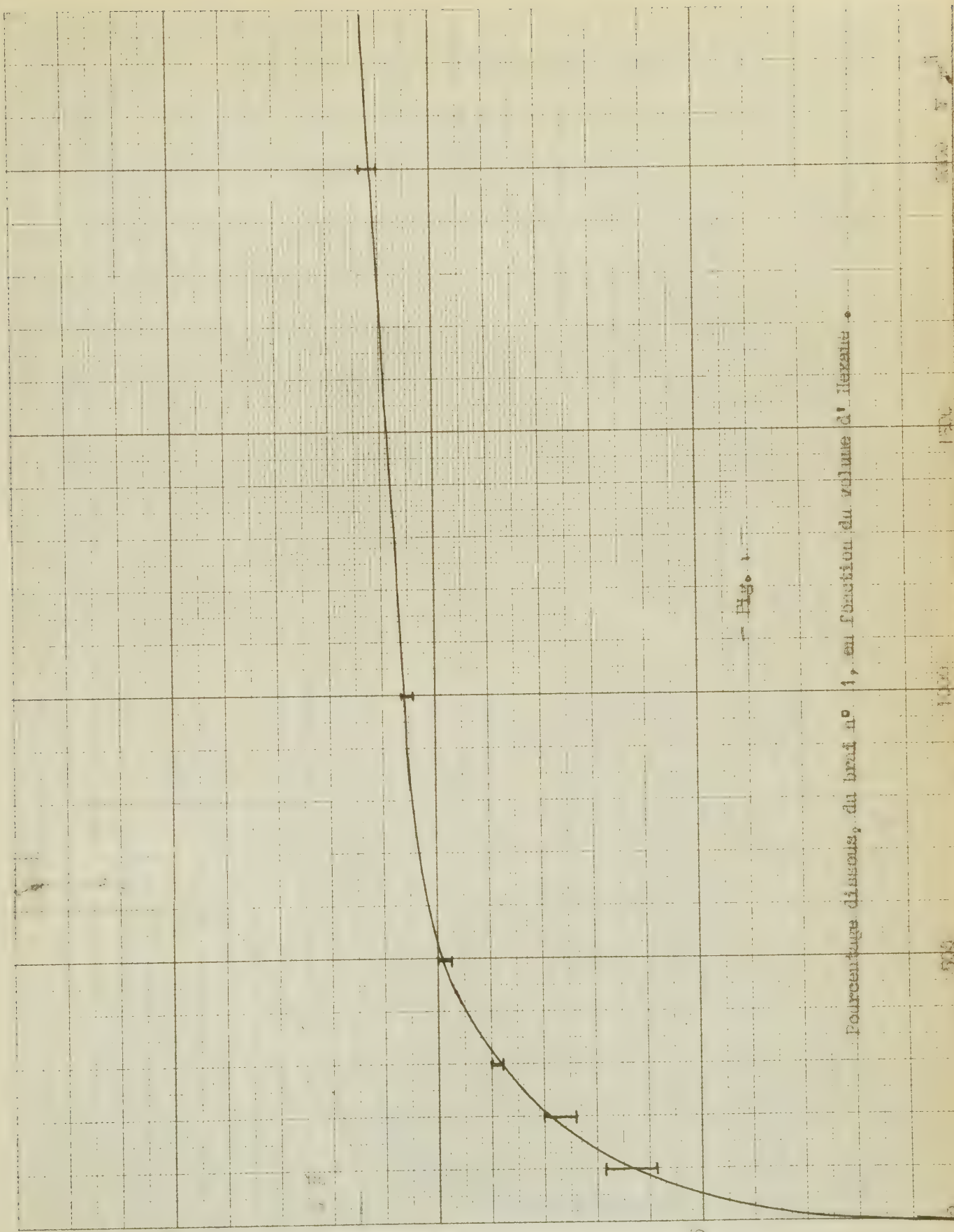


Fig. 1

Pourcentage dissous, du brel n° 1, en fonction du volume d'hexane.

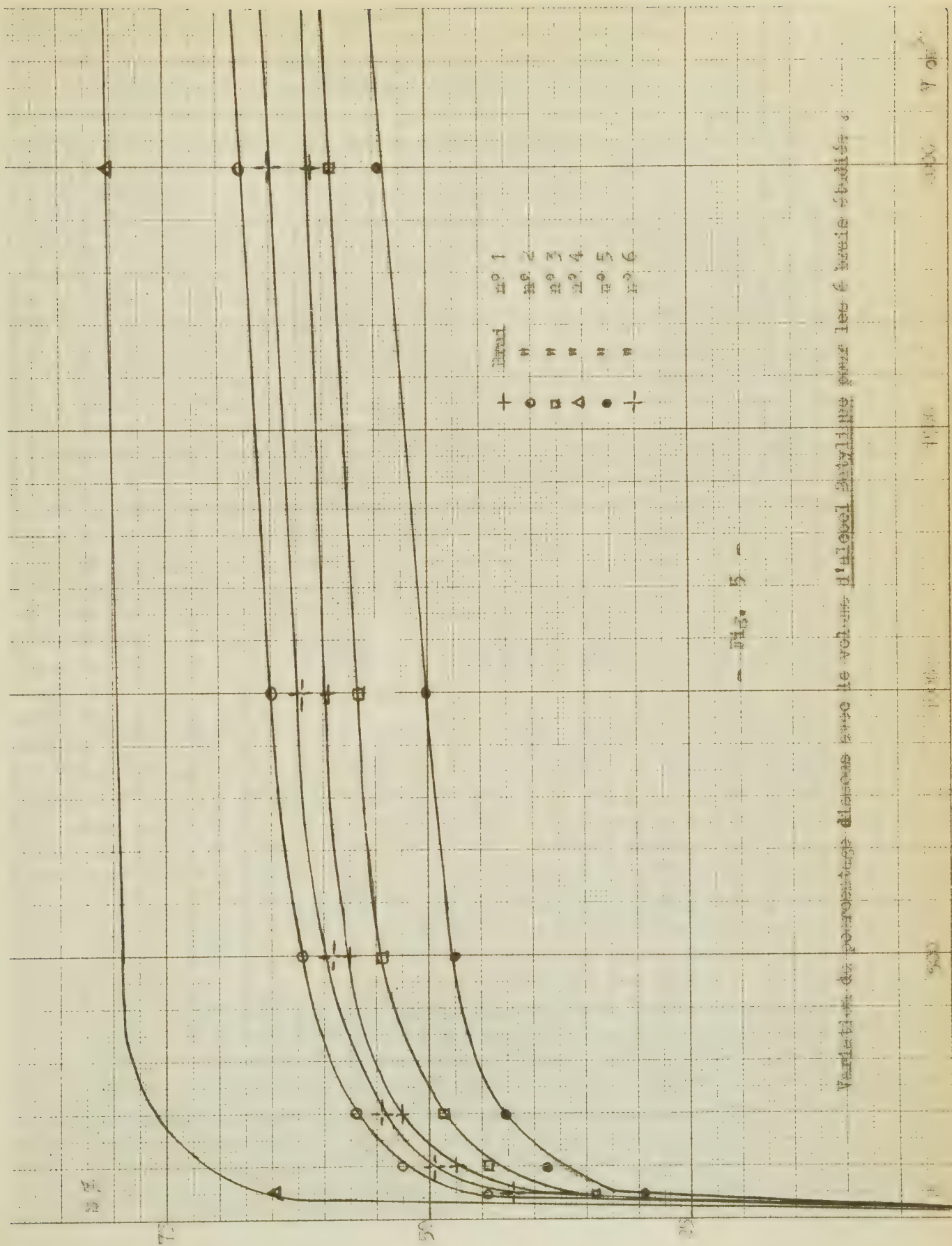


Fig. 5

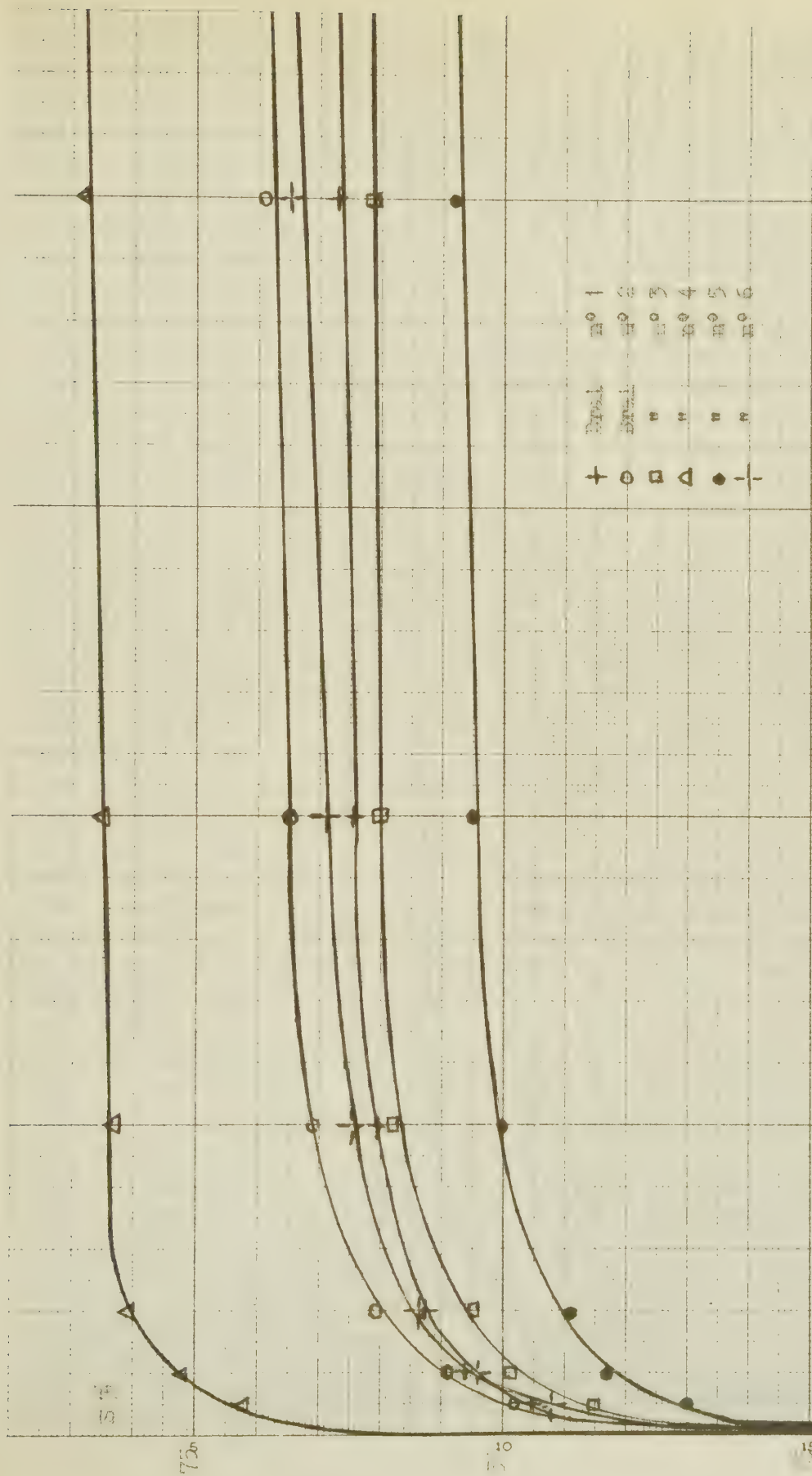
Variation du pourcentage diazonium avec le volume d'Alcool Amylique pour les 6 séries étudiées.

TABLEAU VI - (Alcool amylique)

Brai \ Volume	50 cm ³ /g	100 cm ³ /g	200 cm ³ /g	500 cm ³ /g	1000 cm ³ /g	2000 cm ³ /g
n° 5	34,8	41,5	44,5	50,1	52,5	54
n° 3	42,5	49,3	52,2	58	60	60,7
n° 1	46,8	52,8	56,5	60	62,3	63,6
n° 6	46	52	56,5	62,2	64,3	67,5
n° 2	48,1	53,8	60,3	65,3	67,7	69,4
n° 4	71	76,1	80,3	81,5	82,5	84,3

TABLEAU VII - (Cyclohexanol)

Brai \ Volume	50 cm ³ /g	100 cm ³ /g	200 cm ³ /g	500 cm ³ /g	1000 cm ³ /g	2000 cm ³ /g
n° 5	33,8	39	43,5	48,5	50	51,2
n° 3	40,4	45,2	50,2	55,5	56,5	58,3
n° 1	44	49,8	54,5	58,8	60,5	62,8
n° 6	45,5	50,6	55,4	61	62,7	65
n° 2	48,1	55,5	58,9	65	66	68,1
n° 4	76,8	81,7	84,4	85,5	85,6	86



Variation de pourcentage d'alcool avec le volume d'alcool liquide pour les 6 bruis étudiés.

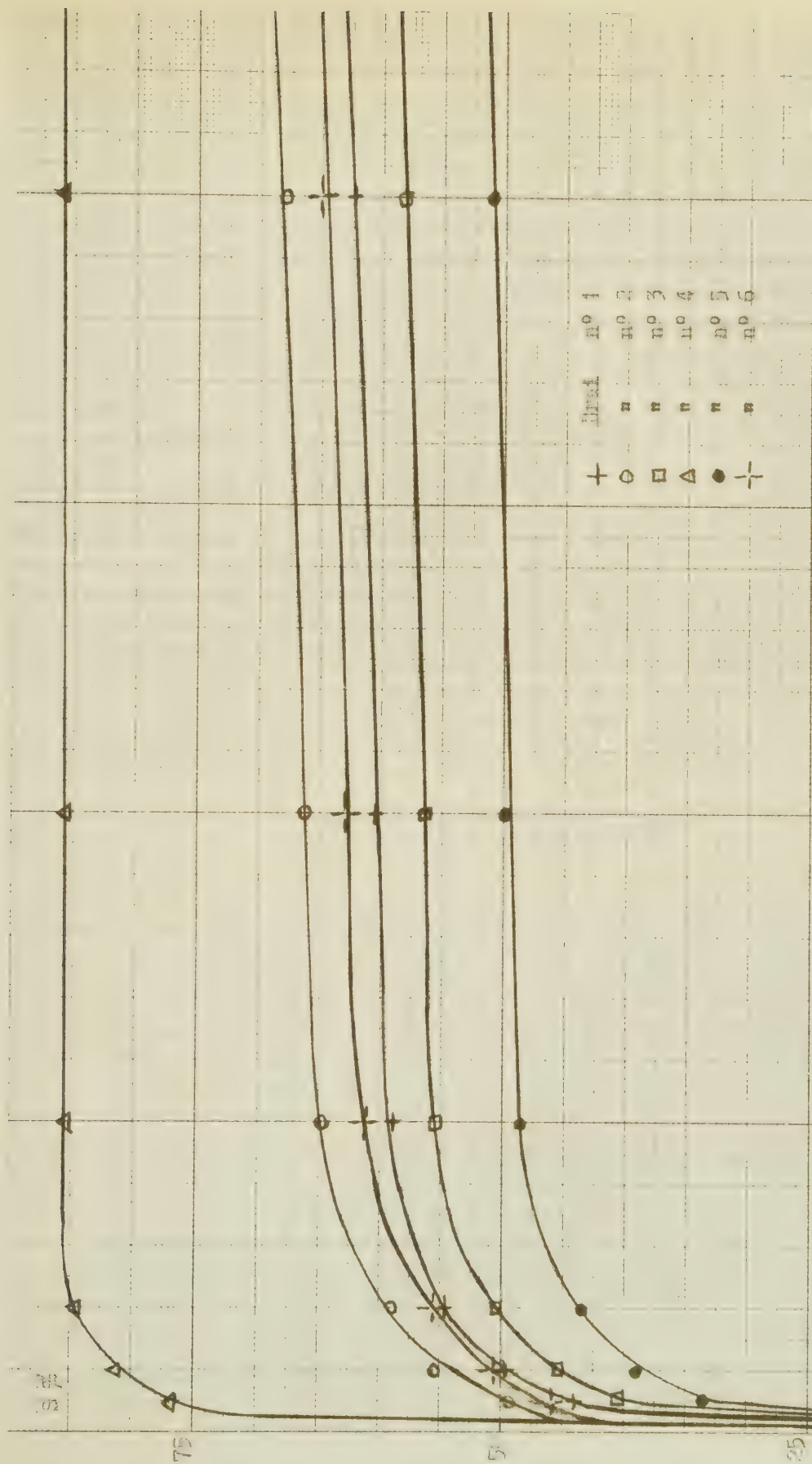


Fig. 7

Variation de pourcentage différence avec le volume de Cyclohexanil pour les 6 bras étudiés.

TABLEAU VIII - (Hexane)

Brai \ Volume	50 cm ³ /g	100 cm ³ /g	200 cm ³ /g	500 cm ³ /g	1000 cm ³ /g	2000 cm ³ /g
n° 5	14,7	22,6	30,5	41,7	44,8	48
n° 3	19,3	27,2	35,5	46,8	50,4	53,3
n° 1	22,4	31,5	39,5	49,6	53	56
n° 6	23	32,1	40,8	50,5	54,6	57,5
n° 2	27,4	36,2	45	51,9	56,8	60,5
n° 4	31,2	37,5	46,9	53,5	58	61,6

TABLEAU IX - (Cyclohexane)

Brai \ Volume	50 cm ³ /g	100 cm ³ /g	200 cm ³ /g	500 cm ³ /g	1000 cm ³ /g	2000 cm ³ /g
n° 5	24,1	29,5	34,8	41,9	45,9	49,6
n° 3	28,1	33,9	40,3	47	49,9	52
n° 1	31	38,8	44,5	49,7	51,5	53,5
n° 6	28,9	35,4	40,5	50,5	55,4	57,6
n° 2	33,5	39,7	45,3	55	58,9	61,8
n° 4	40	44,9	49,6	59,5	64,5	66,3

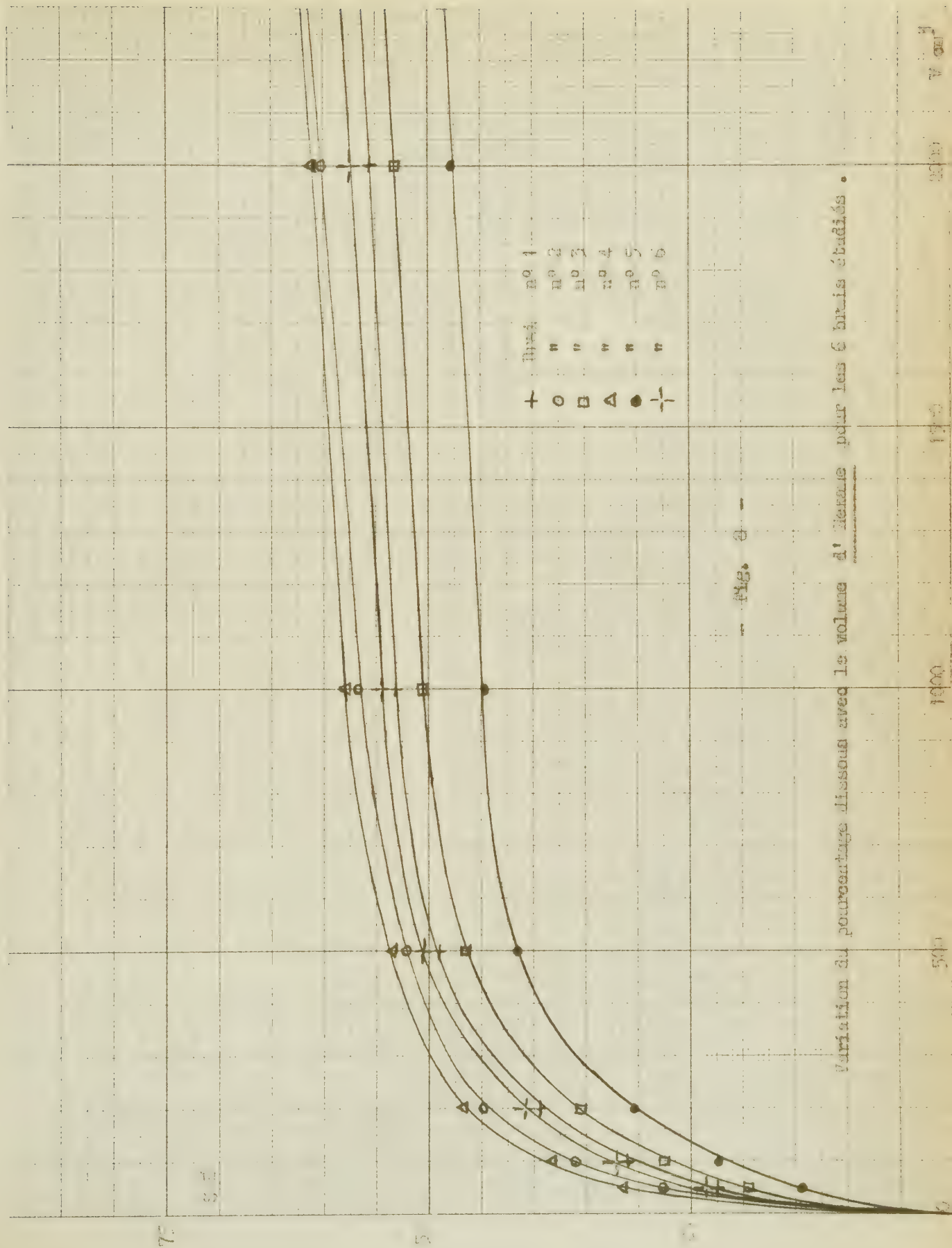


fig. 2

variation du pourcentage dissous avec le volume d'hexane pour les 6 bruis étudiés.

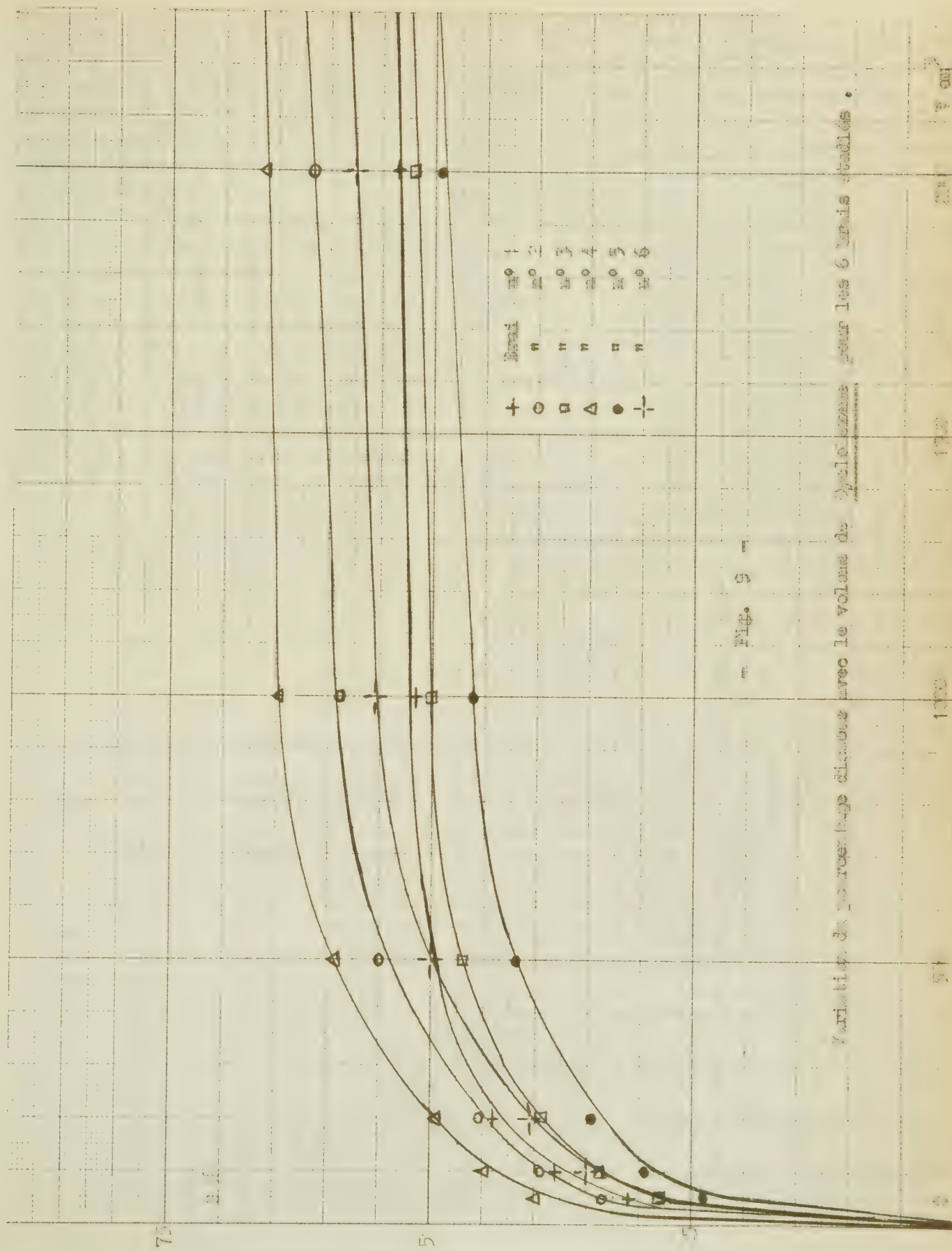


TABLEAU X - (Octane)

Brai \ Volume	50 cm ³ /g	100 cm ³ /g	200 cm ³ /g	500 cm ³ /g	1000 cm ³ /g	2000 cm ³ /g
n° 5	25	34	40	46,5	49	51
n° 3	29,6	37,7	45,2	51	53,4	56
n° 1	31,5	39,5	46,5	52,5	56	58,5
n° 6	30,7	39	46,5	53,9	57,8	60,5
n° 2	34,8	43,6	52,4	58,5	61,5	64,2
n° 4	38,6	44,6	50,1	56,5	60	63,1

TABLEAU XI - (Tétradécane)

Brai \ Volume	50 cm ³ /g	100 cm ³ /g	200 cm ³ /g	500 cm ³ /g	1000 cm ³ /g	2000 cm ³ /g
n° 5	28,9	33,9	38,7	43	47	54
n° 3	30,5	35,5	39,7	44	48	55,5
n° 1	31,5	36,5	40,5	45	48,5	56,3
n° 6	35,3	38	43,4	50	53,2	60,9
n° 2	36,6	44,8	50,1	54,4	57,5	65,8
n° 4	32,4	41,2	46,1	51,9	55,6	62,5

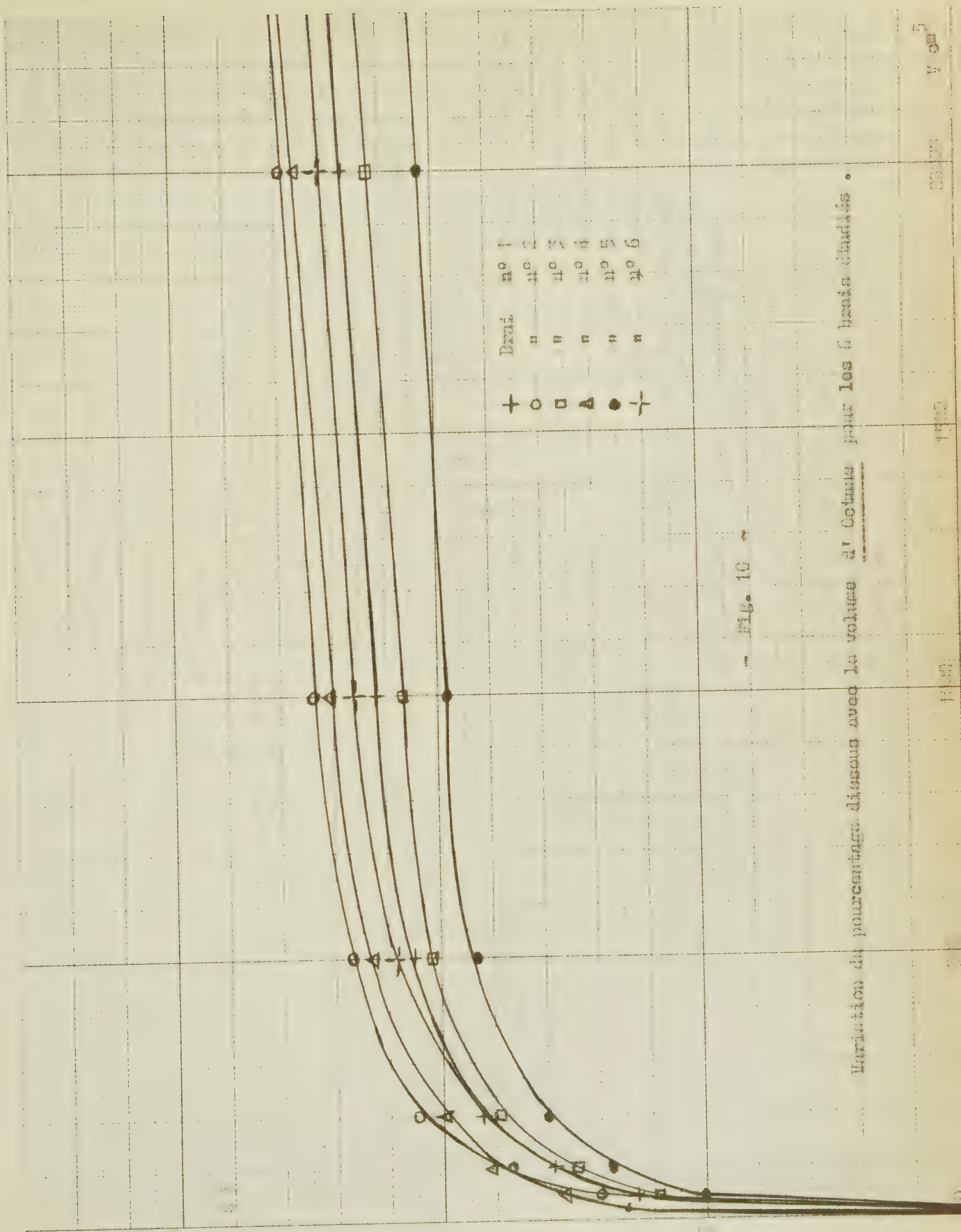


Fig. 10

Variation du pourcentage dissous avec le volume d'Octane pour les 6 bruis étudiés.

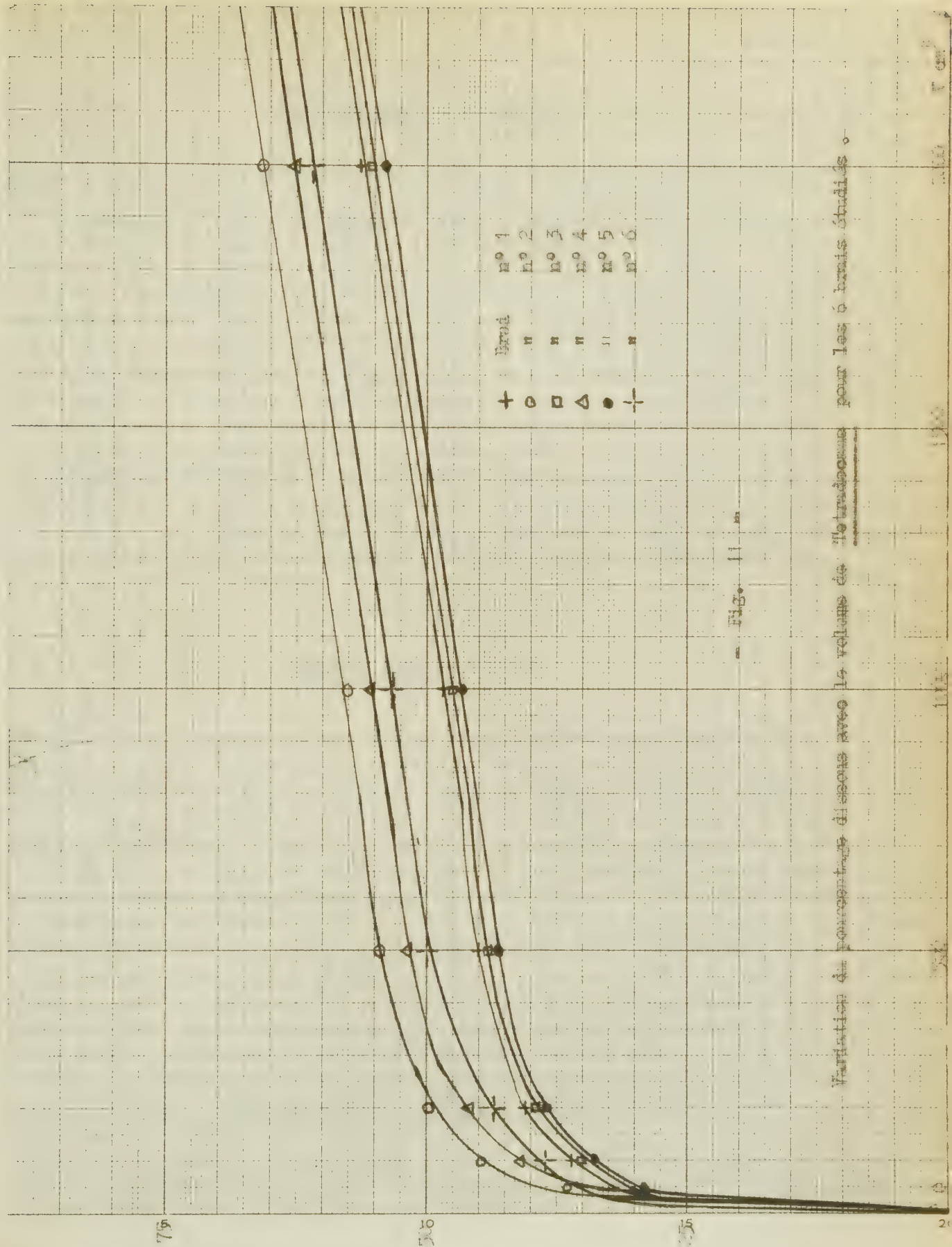


Fig. 11

Variation de concentration de sels avec le volume de l'électrolyte pour les échantillons étudiés.

TABLEAU XII - (Butylamine)

Brai \ Volume	50	100	200	500	1000	2000
	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g
n° 5	52,8	56	56,8	61,1	63,8	66,5
n° 3	61,6	64,1	66,4	69,4	70,1	70,6
n° 1	66	68,5	70,1	72,7	75	77,4
n° 6	66,9	69,2	71,1	70	76	78,8
n° 2	71	73,5	75,7	78,6	81,3	84
n° 4	87,9	88,7	89,2	90	90,4	91,2

TABLEAU XIII - (Benzène)

Brai \ Volume	50	100	200	500	1000	2000
	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g
n° 5	55,3	59	63	65	66,7	69
n° 3	59,9	62,9	65,5	68,3	70,5	73
n° 1	61,8	64,5	66,7	70	71,3	74
n° 6	65,5	68,7	72,5	74	75,5	79
n° 2	67,9	72,5	75,2	77,7	79	82
n° 4	72,7	75,5	78,3	80,5	82	85,3

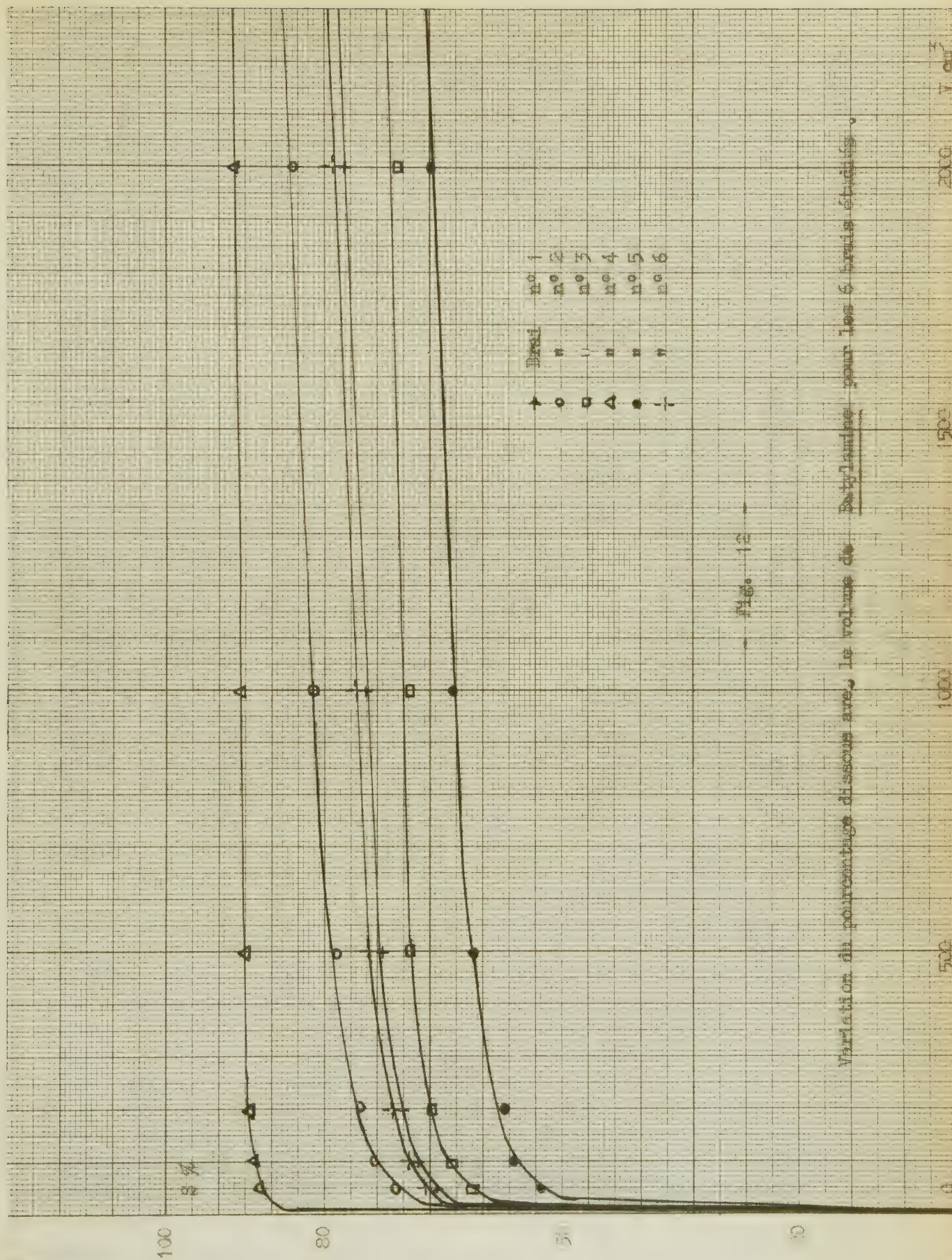


Fig. 12

Variation du pourcentage dissous avec le volume de butylamine pour les 6 essais étudiés.

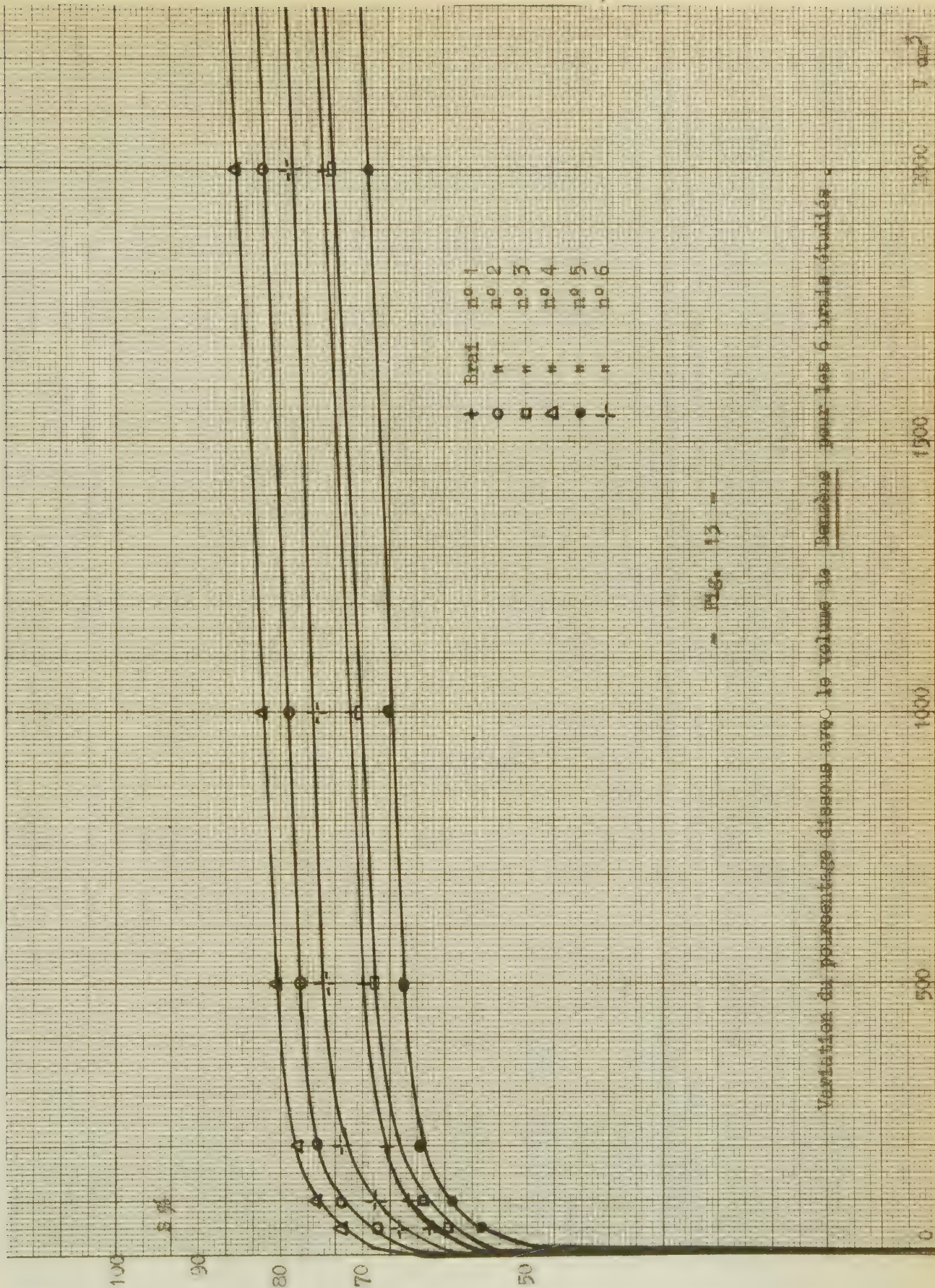


Fig. 13

Variation du pourcentage dissous avec le volume de Benzène pour les 6 bras étudiés

TABLEAU XIV - (Alcool benzylique)

Brai \ Volume	50 cm ³ /g	100 cm ³ /g	200 cm ³ /g	500 cm ³ /g	1000 cm ³ /g	2000 cm ³ /g
n° 5	57	61,3	64	68	70,5	75,5
n° 3	64,2	66,5	71	73	75,3	78,5
n° 1	70	73	76,5	78	80	84
n° 6	75,3	79,5	82,5	84	86,6	90,3
n° 2	79	83,3	84,7	86,5	88,2	92,5
n° 4	92,7	95	96	96,2	96,3	96,5

TABLEAU XV - (Aniline)

Brai \ Volume	50 cm ³ /g	100 cm ³ /g	200 cm ³ /g	500 cm ³ /g	1000 cm ³ /g	2000 cm ³ /g
n° 5	65,4	69,1	71,1	74	76,6	79,6
n° 3	73,9	77,4	78,6	80,3	81,8	85,3
n° 1	77	80,4	82	86,7	88	90,6
n° 6	80,3	83,2	88,6	90	92,6	94,2
n° 2	86,3	88,8	92,4	93,5	95,4	97,9
n° 4	91,2	91,7	91,9	92,1	92,2	95,7

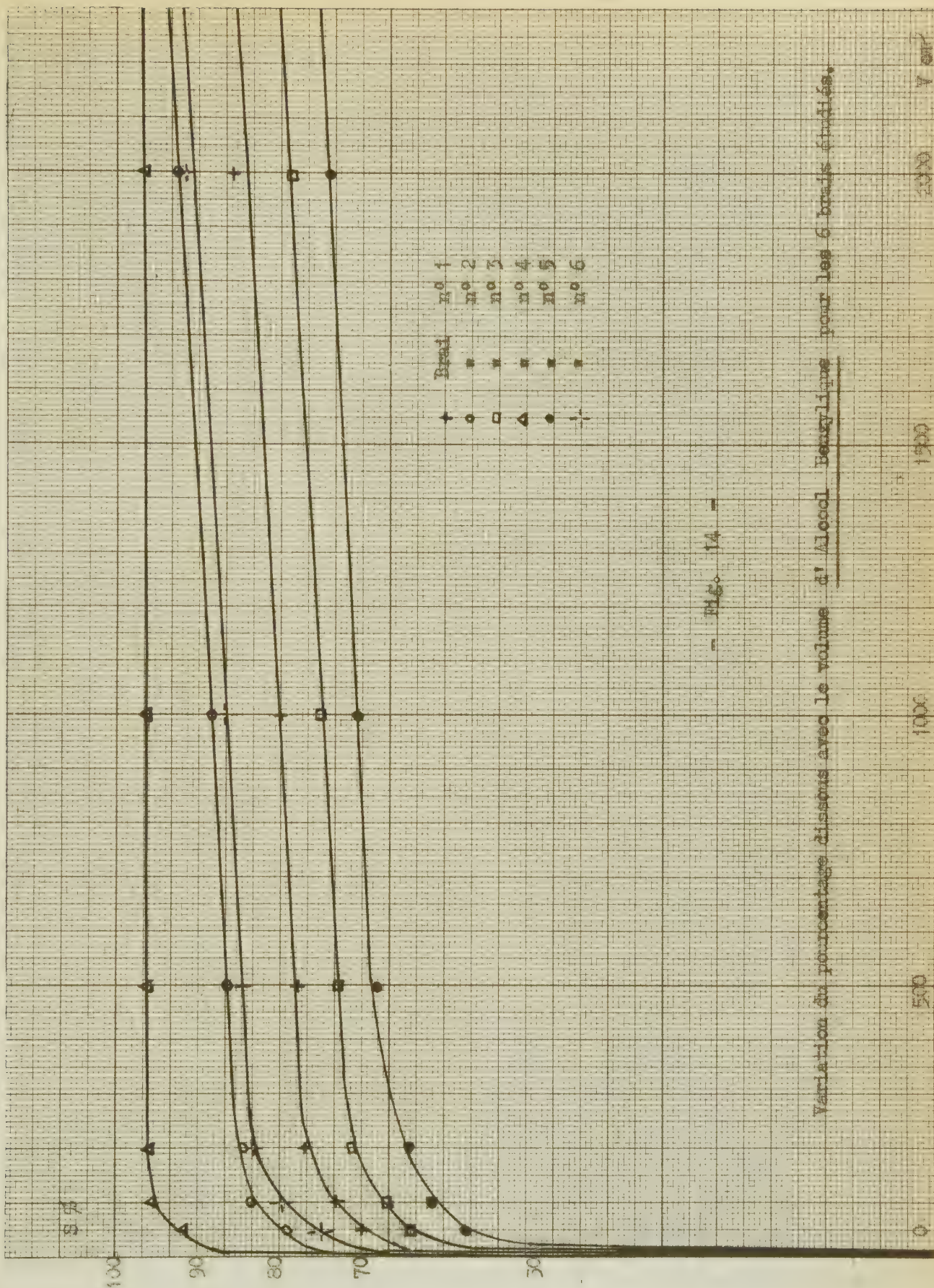


Fig. 14

Variation du pourcentage dissous avec le volume d'Alcool Benzyle pour les 6 brais étudiés.

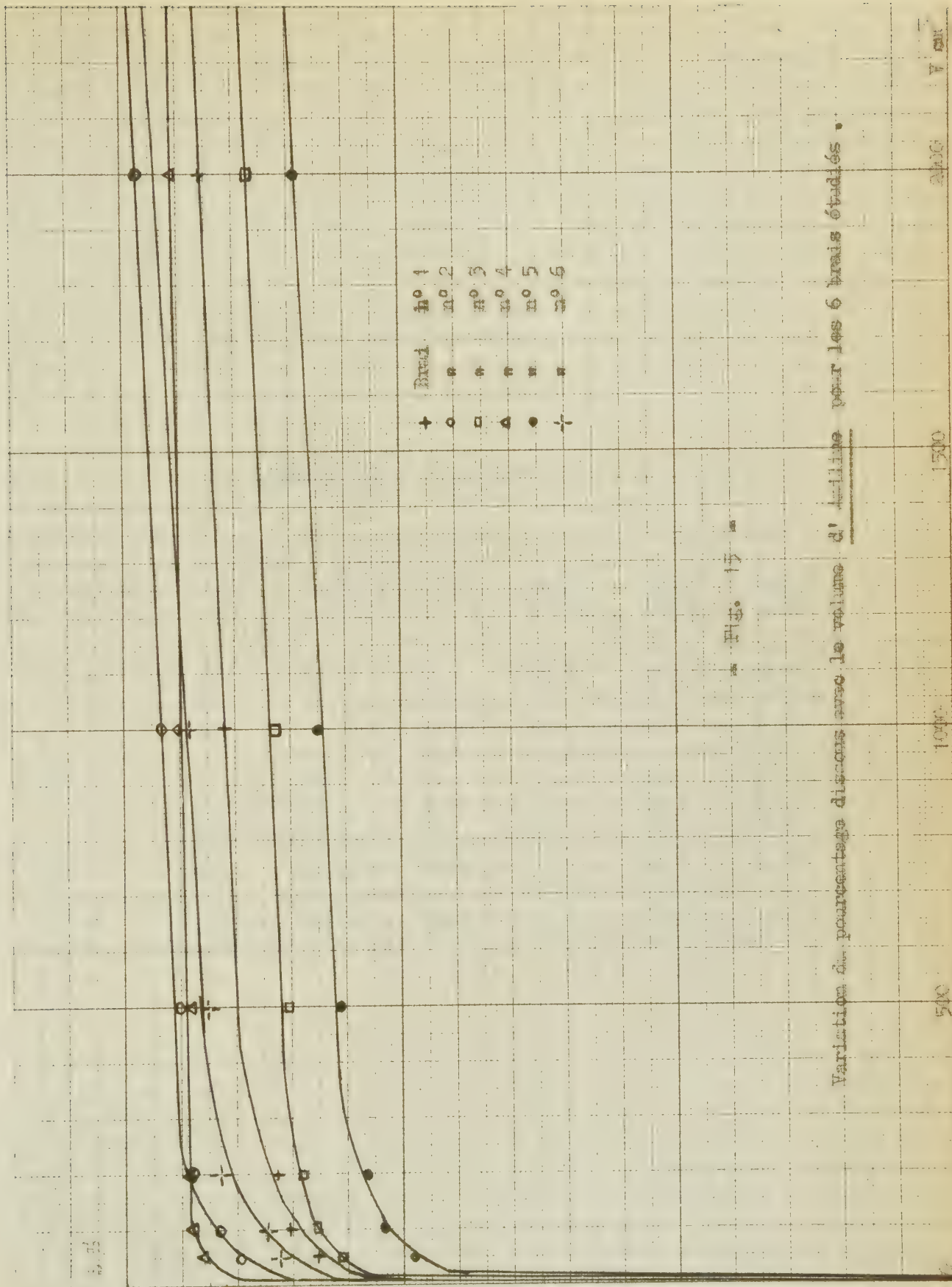
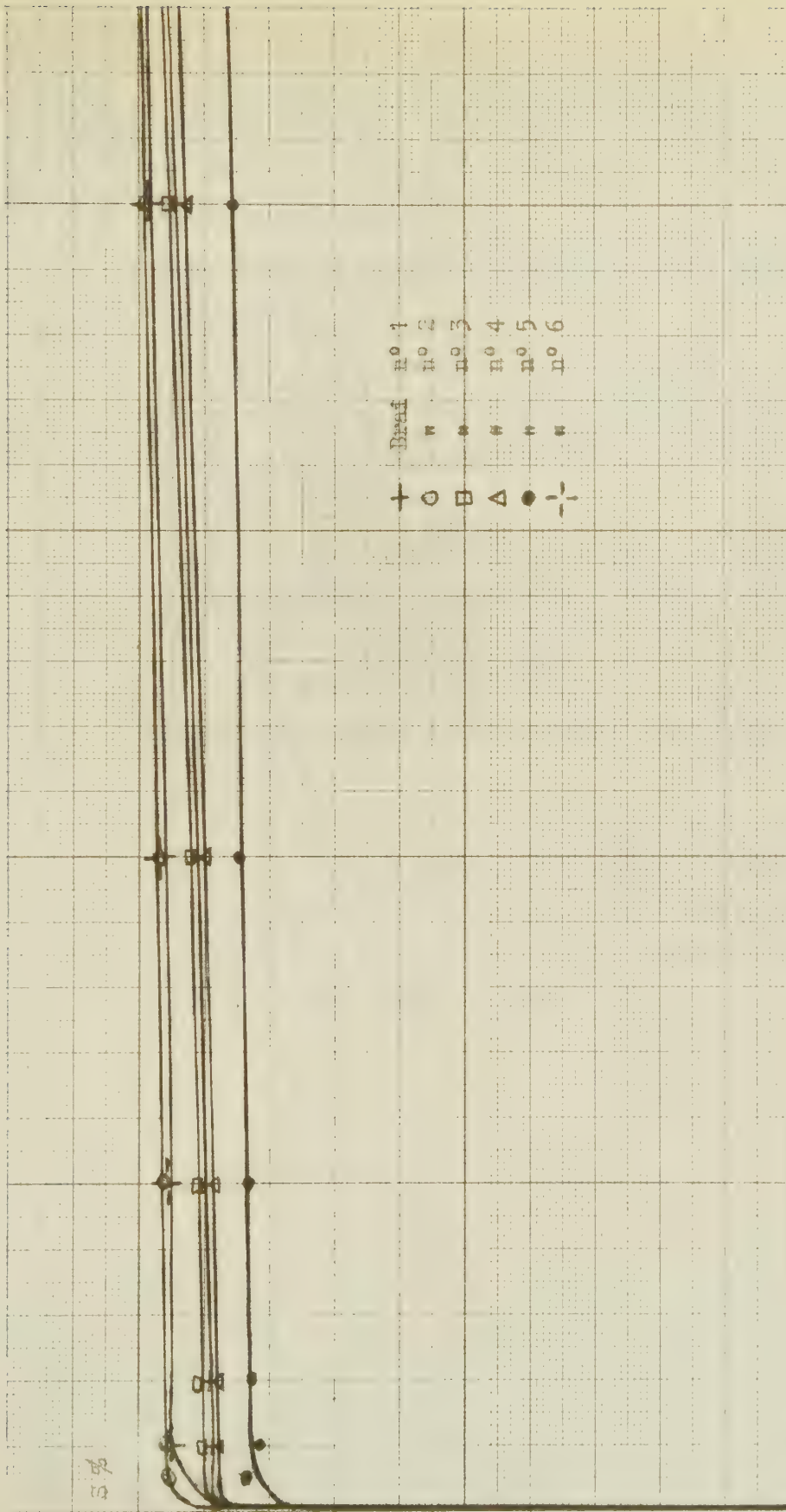


Fig. 15

Variation du pourcentage disques avec le volume d' alliage pour les 6 brads étudiés.

TABLEAU XVI - (Nitrobenzène)

Brai	Volume	50	100	200	500	1000	2000
	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g
n° 5	88	87,6	88	88,6	89,9	90,5	
n° 3	92,6	93,5	93,9	94,2	94,7	96,7	
n° 1	93	93	93	93,2	94,2	96,4	
n° 6	94,4	96,7	98	98,2	98,5	98,9	
n° 2	97,1	96,9	97,2	97,5	98,3	99,3	
n° 4	92,7	92,2	92,4	93,2	93,6	94,9	

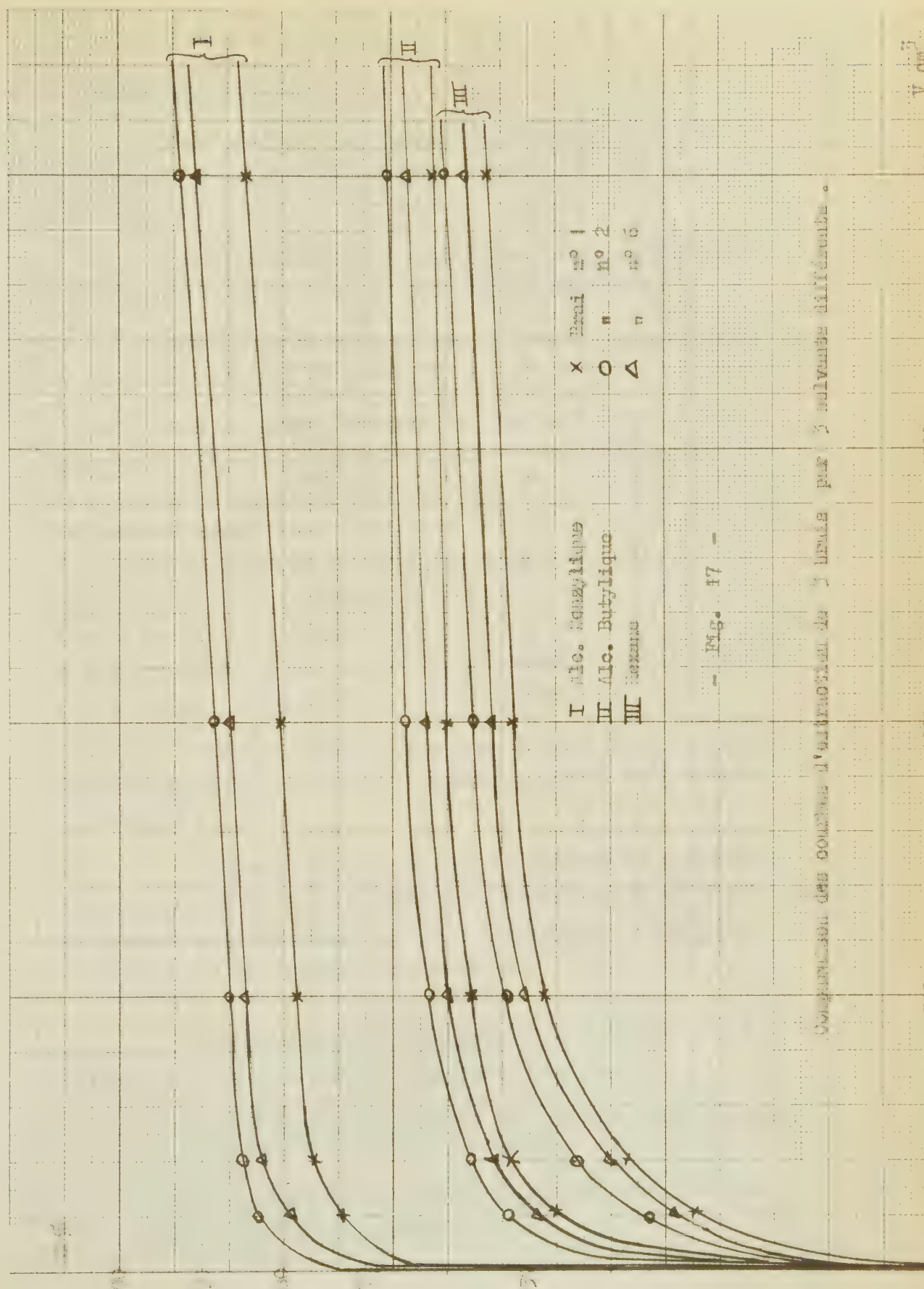


Variation du pourcentage dissous avec le volume de Nitrobenzène pour les 6 bras équilibrés.

Ces résultats expérimentaux, résumés fig. 17, confirment les remarques faites pour le brai n° 1 et les divers solvants.

Il semble que :

- Pour tous les brais choisis deux classes de solvants apparaissent ;
- Chaque solvant ait une action spécifique tout au moins pour ce qui est de la rapidité d'extraction. Celle-ci dépend peut-être du nombre d'atomes de carbone que comporte la molécule ;
- Quel que soit le solvant, les brais se classent dans le même ordre, à l'exception du brai n° 4 qui a une plus grande solubilité relative dans les solvants polaires que les autres brais ;
- Certaines courbes de dissolution des brais n° 1 et n° 6 se coupent ;
- La pente des courbes d'extraction diminue quand V augmente, ce qui incline à l'hypothèse d'une limite d'extraction. Toutefois, pour la majorité des solvants, cette limite n'est pas atteinte pour des volumes de 2000 cm^3 par gramme de brai.



- Fig. 17 -

Comparaison des courbes d'attraction de 3 urées par 3 solvants différents.

B - ETUDE DE LA LIMITE

Les résultats expérimentaux laissent supposer l'existence d'une limite, jamais atteinte pour un volume de 2000 cm^3 .

Pour vérifier cette hypothèse, deux possibilités expérimentales s'offrent à nous à partir de 2000 cm^3 .

1) - Emploi d'un grand volume de solvant sans changement de la masse initiale de brai.

2) - Emploi d'une quantité de brai inférieure à 1 g. Nous avons été contraint à l'emploi de quantités restreintes de brai, notamment à cause de la rareté de certains solvants. Malheureusement l'erreur relative devient alors considérable. Dans le cas de 10.000 cm^3 d'hexane pour 1 g de brai, on a réduit le volume de solvant en n'employant que 0,049 g de brai ; le poids de l'insoluble est alors de 0,017 g. Ce poids a été obtenu par pesée du pot de centrifugation (150 g) avec une précision expérimentale de l'ordre de 1 mg.

L'erreur relative est donc voisine de 5 %. Dans les mêmes conditions, et pour l'extraction à 1000 cm^3 , elle est inférieure à 1 %.

L'augmentation du volume de solvant mènerait aux mêmes difficultés expérimentales de récupération de l'insoluble. La méthode gravimétrique est donc impuissante à vérifier l'hypothèse d'une limite d'extraction.

Pour confirmer et déterminer l'existence d'une limite, deux autres méthodes ont été utilisées :

- L'une, expérimentale, basée sur la spectrophotométrie UV ;
- L'autre, théorique, reposant sur une extrapolation des courbes d'extraction.

I - Méthode spectrophotométrique U.V.

1) - Essai d'application de la loi de LAMBERT-BEER

La loi de LAMBERT-BEER peut s'énoncer ainsi :

"Pour un corps donné, à une longueur d'onde donnée,
"la densité optique est proportionnelle à la concentration
"du corps dans la solution".

La loi de LAMBERT s'écrit :

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad \text{ou} \quad \text{Log} \frac{I_0}{I} = \alpha l = KC$$

La loi de BEER utilise les concentrations :

$$I = I_0 e^{-\epsilon Cl} \quad \text{ou} \quad \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon Cl$$

expression qui dépend de la masse moléculaire, du nombre de
particules et du corps considéré.

Pour un corps, une longueur d'onde et une épaisseur
donnés :

:	:
:	:
:	:
:	:
:	:
:	:

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = D_\lambda = kC$$

La concentration est exprimée en molarité : $C = \frac{M}{V}$

- I_0 : Intensité lumineuse initiale
- I : Intensité lumineuse après traversée de l'épaisseur p
- α : Coefficient d'extinction
- ϵ : Coefficient d'extinction moléculaire
- l : Epaisseur de la cuve
- D : Densité optique pour la longueur d'onde
- n : Nombre de molécules
- V : Volume

Cette loi est rigoureusement valable pour un corps pur. La solution que nous examinons contient un très grand nombre de corps dissous. Nous pouvions espérer qu'une valeur moyenne du coefficient d'extinction pouvait être employée. Dans cette hypothèse, nous tenions compte à la fois du nombre de constituants et du fait que la disparition de quelques-uns n'avaient que peu d'influence devant le grand nombre de ceux qui persisteraient dans la solution.

Dans ce cas particulier, la concentration ne peut être exprimée en molarité mais seulement en g/cm^3 .

$$C_1 = \frac{m}{V} \text{ et } C = \frac{n}{V} \text{ avec } n = \frac{m}{\bar{M}}$$

m : masse de corps dissous

$\bar{M}$: masse moléculaire apparente, comme si le brai ne contenait qu'un seul constituant. (Il est en effet impossible de calculer une masse moyenne $\bar{M}$).

L'hypothèse adoptée pour le coefficient d'extinction s'étendait à la masse moléculaire apparente $\bar{M}$.

$$\text{D'où : } C \approx \frac{C_1}{\bar{M}} \text{ soit } C \approx k_1 C_1$$

$$\text{Donc : } D_\lambda \approx k k_1 C_1$$

Soit :

$$\boxed{D_\lambda \approx K_1 C_1}$$

Mais C_1 est une fonction du volume ajouté, par conséquent nous pouvons écrire :

$$D_\lambda = F(V)$$

La vérification expérimentale a été faite dans les deux cas suivants :

- a) - Dilutions successives d'une même extraction
- b) - Extractions par différents volumes de solvant

- a) - Dilutions successives

Mode opératoire

Nous avons choisi arbitrairement d'étudier la solution obtenue par extraction de 1 g de brai avec 100 cm³ d'hexane normal.

Les dilutions ont été effectuées à partir de 0,1 cm³ de cette solution initiale par addition d'un volume adéquat de solvant pur. On a obtenu ainsi des solutions dont la dilution était comprise entre 10⁴ et 10⁵.

La mesure des densités optiques a été effectuée avec un spectrophotomètre semi-automatique Jouan.

Les résultats expérimentaux, résumés dans le tableau XVII, nous ont permis de tracer les courbes de la fig. 18.

Nous constatons que pour une longueur d'onde donnée les points figuratifs sont alignés. D'autre part, la droite ainsi obtenue passe par l'origine.

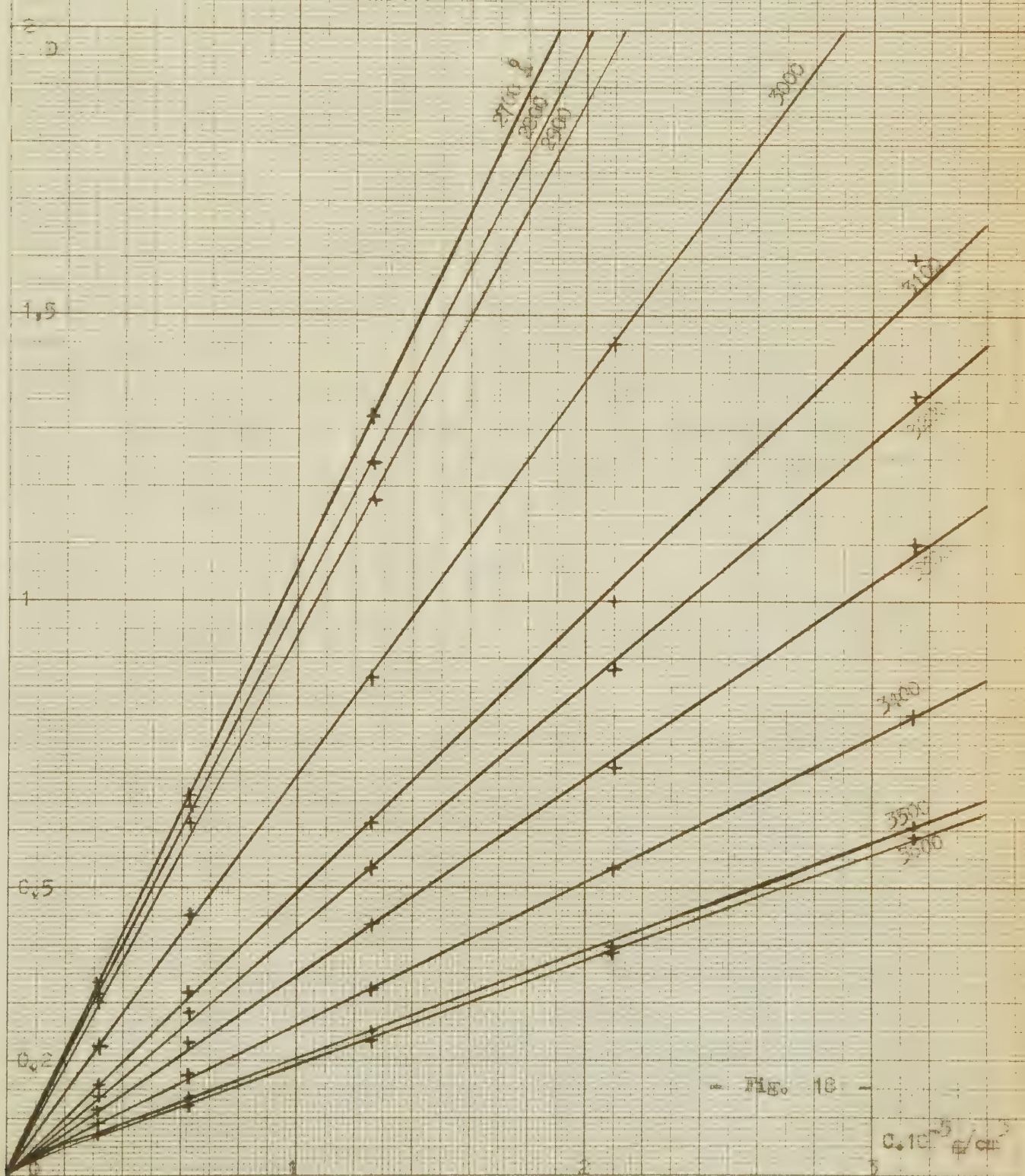
Cette constatation peut paraître évidente si l'on envisage le cas normal de la dilution. Il n'était pas possible de poser à priori que la loi de BEER était applicable. Il existe, en effet, dans le brai, des attractions et réactions entre constituants (phénols, bases, carbures à hydrogène, acides, etc...). Il a paru obligatoire de vérifier que la dilution, avec des solvants polaires ou non, n'était pas une cause de rupture d'attractions, de dépolymérisation, etc...

TABLEAU XVII

Dilutions cm ³	10.000	15.000	25.000	50.000	100.000
Concentrations g/cm ³	$3,15 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-5}$	$0,63 \times 10^{-5}$	$0,315 \times 10^{-5}$
D _{3.600}	0,592	0,384	0,237	0,129	0,072
D _{3.500}	0,603	0,393	0,242	0,135	0,075
D _{3.400}	0,800	0,532	0,319	0,176	0,089
D _{3.300}	1,10	0,709	0,434	0,234	0,115
D _{3.200}	1,36	0,880	0,535	0,282	0,140
D _{3.100}	1,600	0,995	0,602	0,317	0,159
D _{3.000}		1,45	0,864	0,452	0,225
D _{2.900}			1,175	0,610	0,300
D _{2.800}			1,24	0,640	0,314
D _{2.700}			1,32	0,660	0,335

D_{3.500} : Densité optique à la longueur d'onde de 3500 Å

Variation de la densité optique avec la dilution d'une solution donnée,
pour quelques longueurs d'ondes.



- FIG. 18 -

$C.10^{-3} \text{ g/cm}^3$

En effet, la formule simple :

$$D_{\lambda} = D_{\lambda}^a + D_{\lambda}^b + D_{\lambda}^c$$

$$\frac{D_{\lambda}}{x} = \frac{D_{\lambda}^a}{x} + \frac{D_{\lambda}^b}{x} + \frac{D_{\lambda}^c}{x}$$

serait alors devenue dans le cas de destruction de combinaisons par exemple :

$$D_{\lambda} = D_{\lambda}^a + D_{\lambda}^b + D_{\lambda}^c$$

$$\frac{D_{\lambda}}{x} = \frac{D_{\lambda}^a + D_{\lambda}^b}{x} + D_{\lambda}^e + D_{\lambda}^f$$

La courbe $D_{\lambda} = f(C)$ ne serait plus alors du 1er degré.

Il devient ainsi possible d'employer la loi de LAMBERT-BEER dans le cas des dilutions de solutions, ce que nous avons été obligé de réaliser comme on le verra dans la suite.

b) - Extractions différentes

Nous avons préparé un certain nombre de solutions correspondant à l'extraction de 1 g de brai par des volumes d'hexane compris entre 100 et 2000 cm³.

Ces solutions sont concentrées et leur densité optique est trop forte pour l'étude de leur absorption dans le spectre ultra-violet. Les mesures dans le domaine visible sont impossibles, la densité optique étant trop faible.

L'étude a donc été faite dans la région ultra-violette, après dilution de toutes les solutions, de manière à n'examiner finalement que l'absorption de solutions à 1/100.000. Il suffirait alors de connaître le coefficient de dilution en appliquant les résultats trouvés précédemment et qui avaient montré (fig. 18) le bien fondé de notre hypothèse.

La concentration $1/100.000$ a été choisie pour que la densité optique des solutions corresponde au domaine de sensibilité maximum de l'appareil de mesure.

La dilution est faite de telle manière que toutes les solutions examinées au spectrophotomètre soient à une concentration 10^3 fois plus petite que la solution initiale. C'est la densité optique de cette solution qui sert de base de comparaison.

Le nombre de mesures faites a permis de donner une valeur moyenne. Le tableau XVIII porte les deux valeurs extrêmes, desquelles il est facile de tirer l'erreur relative dans chaque cas. Il s'agit toujours du brai n° 1, extraction à l'hexane.

Les courbes de la fig. 19 attirent quelques conclusions :

Les erreurs sont ici beaucoup plus grandes que dans le cas précédent où il s'agissait d'une dilution. Chaque point correspond à une extraction différente. Cependant, malgré les erreurs d'expérience admises, il n'est pas possible d'assimiler les courbes à des droites. Nous ne pouvons donc pas appliquer la loi de LAMBERT-BEER dans ce cas.

2) - Existence d'une limite

Les courbes d'extraction nous laissaient prévoir l'existence d'une limite de solubilité pour chacun des brais étudiés. Cette limite varie d'un solvant à l'autre. Nous avons d'abord tenté de prouver qualitativement l'existence de cette limite sans chercher à en connaître la valeur exacte.

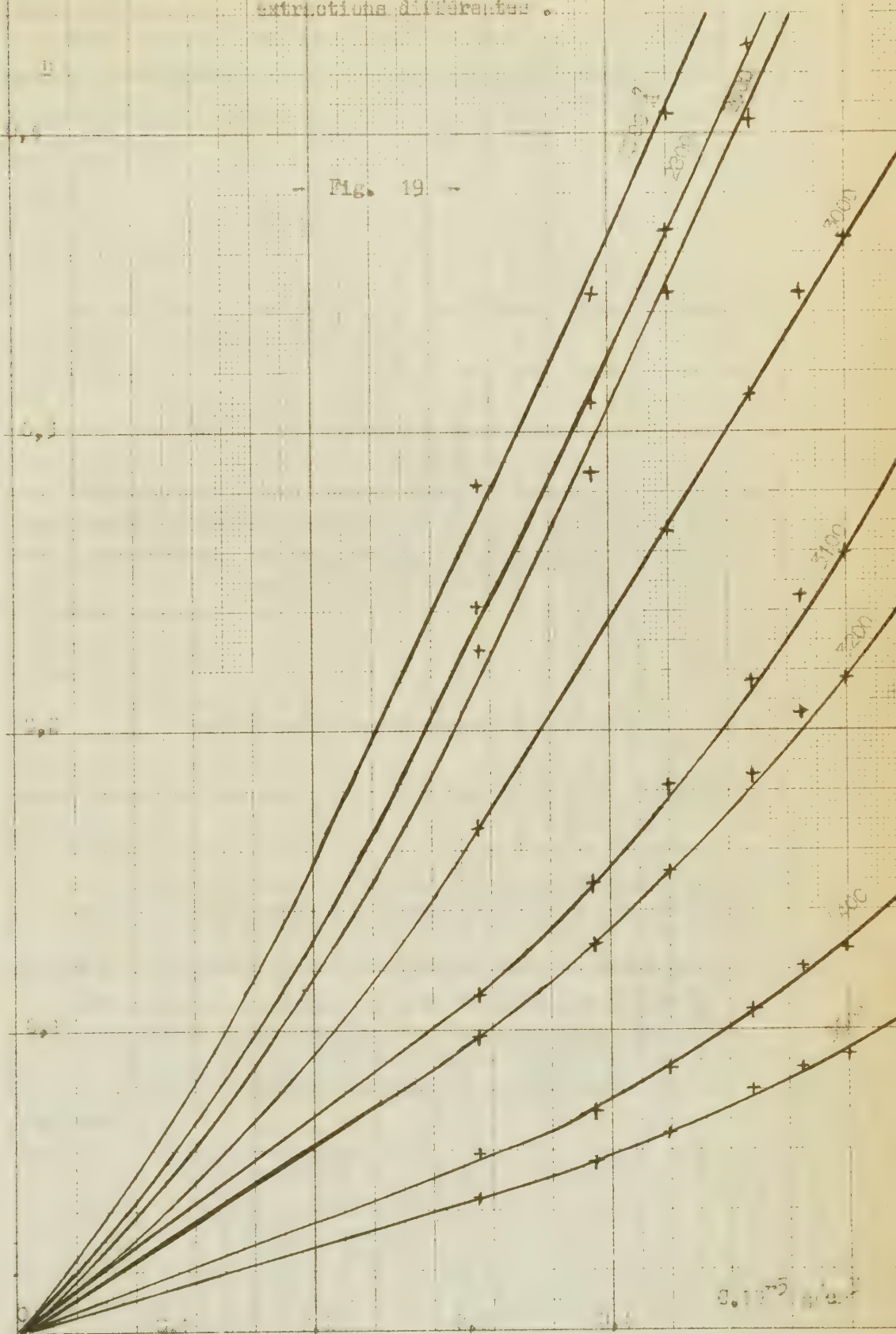
Lorsqu'on extrait 1 g de brai par $v_1 \text{ cm}^3$ de solvant, la solution contient x_1 g de corps solubles.

TABLEAU XVIII

Extractions :	100	200	300	500	1.000	2.000
$C \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$:						
Concentration :						
après :	0,312	0,390	0,440	0,495	0,530	0,560
dilution :						
$D_{3.600} \cdot 10^{-3}$:	42-46	54-58	64-68	78-83	86-90	91-92
$D_{3.400} \cdot 10^{-3}$:	56-61	72-75	85-90	105-109	118-124	125-128
$D_{3.200} \cdot 10^{-3}$:	95-102	123-133	150-156	180-190	202-210	216-219
$D_{3.100} \cdot 10^{-3}$:	108-115	145-153	180-185	213-221	240-250	256-262
$D_{3.000} \cdot 10^{-3}$:	163-172	215-225	264-270	307-317	340-353	360-370
$D_{2.900} \cdot 10^{-3}$:	223-332	285-300	340-352	395-414	440-460	470-480
$D_{2.800} \cdot 10^{-3}$:	237-245	305-315	362-372	425-433	466-480	490-503
$D_{2.700} \cdot 10^{-3}$:	277-288	340-353	400-412	468-472	495-510	519-529

Variation de la densité optique avec la concentration pour des extractions différentes.

- Fig. 19 -



Pour 1 g de brai et $v_2 \text{ cm}^3$ ($v_2 > v_1$), la solution contient x_2 g. Il est visible sur les courbes d'extraction que la pente décroît constamment, du moins dans le domaine expérimental. Donc :

$$\frac{x_2}{v_2} < \frac{x_1}{v_1}$$

Au contraire, si on met en solution x_1 et x_2 dans le même volume de solvant, on aura :

$$\frac{x_1}{V} < \frac{x_2}{V} \quad \text{puisque } x_1 < x_2$$

Ceci nous conduit donc à ramener les volumes v_1 et v_2 de solutions initiales toujours au même volume V , certainement supérieur à v_1 et v_2 pour comparer leurs spectres ultra-violets.

D'autre part :

$$\frac{x_1}{V} < \frac{x_2}{V} \quad \text{entraîne } D_1 < D_2$$

D_1 étant la densité optique de la solution S_1 à une longueur d'onde donnée.

Supposons à présent la limite atteinte pour $v \text{ cm}^3$ de solvant. Une nouvelle extraction avec $(v + a) \text{ cm}^3$ contiendra les mêmes corps dans les mêmes proportions relatives. Seule la concentration globale en brai dissous aura varié. Toutes les solutions étant ramenées à une dilution de $V \text{ cm}^3$ ($V \gg v + a$), la densité optique, dans ces conditions, doit être constante :

Si $v + a > v$ entraîne $x_{v+a} = x_v$ on aura

$$D_{v+a} = D_v$$

Il sera donc possible de savoir s'il existe une limite et quel volume de solvant correspond à l'extraction totale.

Remarquons que pour ces déterminations nous n'utilisons pas la loi de LAMBERT-BEER, inapplicable aux extractions successives, mais seulement l'application de cette loi aux dilutions (cf B 1°, a).

Rappelons que cette limite expérimentale de solubilité est de l'ordre de 10^{-7} g/cm³.

Une quantité connue de brai est mise en présence d'un volume de solvant correspondant successivement à :

100, 200, 500, 1000, 2000, 5000, 10.000, 20.000, 50.000 cm³:g

Après agitation prolongée et centrifugation, les solutions sont ramenées à la même dilution de 100.000 cm³/g.

Les courbes d'extraction, pour différents solvants, présentent de grandes analogies. Nous nous sommes bornés à vérifier l'existence d'une limite pour deux solvants : l'hexane et l'alcool amylique.

Le tableau XIX comporte les valeurs moyennes des densités optiques correspondant aux solutions : 5.000, 10.000, 20.000, 50.000 cm³/g toujours ramenées à 100.000 cm³/g dans l'hexane. Les autres valeurs figurent dans le tableau précédent.

Les densités optiques des solutions préparées à partir des extractions à 20.000 et 50.000 cm³/g sont identiques. Nous pouvons donc estimer qu'il existe effectivement une limite de solubilité.

TABLEAU XIX

Extractions	5.000	10.000	20.000	50.000
D _{3.600}	0,103	0,108	0,116	0,116
D _{3.400}	0,144	0,152	0,165	0,165
D _{3.200}	0,238	0,245	0,264	0,267
D _{3.100}	0,284	0,295	0,314	0,315
D _{3.000}	0,395	0,406	0,426	0,425
D _{2.900}	0,493	0,501	0,525	0,523
D _{2.800}	0,523	0,535	0,556	0,556
D _{2.700}	0,555	0,566	0,597	0,609

Pour confirmer ce résultat, on a tracé les courbes

$$D_{\lambda} = F(V)$$

La limite doit être traduite ici par une tangente horizontale à la courbe

$$\frac{dD}{dV} = 0$$

Il est difficile de construire entièrement ces courbes, étant donné la vaste étendue des abscisses. Seule la variation de la pente nous intéresse. Nous ne pouvons pas, d'autre part, avec les résultats expérimentaux, calculer la différentielle : $\frac{dD}{dV}$. Nous déterminerons donc la pente pour des accroissements ΔD et ΔV .

Ces résultats figurent dans les tableaux XX et XXI.

Conclusion

Nous voyons donc que la pente décroît très rapidement pour les faibles valeurs de V, puis tend lentement vers zéro. Dans certains cas il est possible de considérer expérimentalement qu'elle s'annule. Toutefois, cette valeur est illusoire, car la précision de l'appareil utilisé est de l'ordre de $\pm 0,0015$ unités de densité optique. La valeur de l'erreur relative pour $\Delta V = 30.000$ est donc calculable :

$$\frac{0,0015}{30.000} = 5 \times 10^{-8}$$

TABLEAU XX

Hexane

$\lambda = 3.600 \text{ \AA}$

$V \text{ cm}^3$	D_λ	$\Delta V = V_2 - V_1$ cm^3	D	$\frac{\Delta D}{\Delta V}$
100	0,044	100	0,044	$4,4 \times 10^{-4}$
500	0,080	500 - 100	0,036	9×10^{-5}
1.000	0,088	1.000 - 500	0,008	$1,6 \times 10^{-5}$
5.000	0,103	5.000 - 1.000	0,015	$3,8 \times 10^{-6}$
10.000	0,108	10.000 - 5.000	0,005	1×10^{-6}
20.000	0,116	20.000 - 10.000	0,008	8×10^{-7}
50.000	0,116	50.000 - 20.000	0	0

$\lambda = 3.100 \text{ \AA}$

100	0,112	100	0,112	$1,1 \times 10^{-3}$
500	0,217	500 - 100	0,105	$2,6 \times 10^{-4}$
1.000	0,245	1.000 - 500	0,028	$5,6 \times 10^{-5}$
5.000	0,284	5.000 - 1.000	0,039	$9,7 \times 10^{-6}$
10.000	0,295	10.000 - 5.000	0,011	$2,2 \times 10^{-6}$
20.000	0,314	20.000 - 10.000	0,022	$2,2 \times 10^{-6}$
50.000	0,315	50.000 - 20.000	0,001	$3,3 \times 10^{-8}$

$\lambda = 2.800 \text{ \AA}$

100	0,241	100	0,241	$2,4 \times 10^{-3}$
500	0,429	500 - 100	0,188	$4,7 \times 10^{-4}$
1.000	0,472	1.000 - 500	0,043	$8,8 \times 10^{-5}$
5.000	0,523	5.000 - 1.000	0,051	$1,3 \times 10^{-5}$
10.000	0,535	10.000 - 5.000	0,012	$2,4 \times 10^{-6}$
20.000	0,555	20.000 - 10.000	0,026	$2,6 \times 10^{-6}$
50.000	0,556	50.000 - 20.000	0	0

TABLEAU XXI

$\lambda = 3.600 \text{ \AA}$

ΔV	$\frac{\Delta D}{\Delta V}$
100	10^{-3}
500 - 100	10^{-5}
5.000 - 500	5×10^{-6}
20.000 - 5.000	10^{-6}
50.000 - 20.000	10^{-7}

La valeur 10^{-7} peut être considérée comme nulle vis-à-vis de la valeur initiale : 10^{-3} . La solubilité a donc diminué de 10^4 fois. L'hypothèse d'une limite de solubilité n'est donc pas un leurre.

Nous avons vu antérieurement que 100 cm^3 d'hexane extraient sensiblement 0,3 g de 1 g de brai. La concentration des corps dissous est alors de $3 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. Pour atteindre la valeur limite de solubilité admise, il faut donc que la concentration diminue de $3 \cdot 10^4$ fois pour que la pente atteigne la valeur : 10^{-7} .

Le calcul précédent a montré qu'il fallait atteindre $50.000 \text{ cm}^3/\text{g}$. L'identité des spectres des solutions 20.000 et 50.000 cm^3 nous permet d'affirmer qu'avec l'hexane, l'extraction des corps solubles du brai est totale pour un volume voisin de 20.000 cm^3 .

Remarque

Les courbes $D = g(\lambda)_V$, spectres d'absorption des solutions aux différentes concentrations, auraient pu nous renseigner sur la structure des corps contenus dans les diverses solutions. La disparition ou l'apparition de certains corps dans la solution aurait pu se traduire par une disparition ou une apparition de bandes dans le spectre. Ce phénomène n'a pas été observé. Quelle que soit la longueur d'onde, et dans nos conditions opératoires, toute augmentation du volume de solvant entraîne une simple augmentation de la densité optique.

3) - Correspondance entre la densité optique et les concentrations

Les courbes $D_\lambda = F(V)$ présentant une allure analogue aux courbes $S = f(V)$, l'hypothèse la plus simple correspondait à admettre qu'elles étaient transformables les unes en les autres par une simple loi de proportionnalité.

Il serait alors possible de faire une comparaison directe entre la densité optique et le pourcentage de brai dissous pour un solvant donné. Nous savons, en fait, que la loi de LAMBERT-BEER n'est pas applicable aux extractions différentes.

Les différentes courbes passant par l'origine, la loi la plus simple se traduirait par une fonction du premier degré

$$\begin{array}{c} \hline : \qquad \qquad \qquad : \\ : \quad D_\lambda = K_\lambda S \quad : \\ : \qquad \qquad \qquad : \\ \hline \end{array}$$

On mesure D_λ pour différents volumes de solvant ajoutés à 1 g de brai et on détermine K_λ . La vérification de la constance de K_λ peut être faite pour toutes les valeurs de S. Si la loi était applicable, elle conduirait à la connaissance de la valeur limite S_L à l'aide des données spectrographiques.

On a choisi l'hexane et des valeurs de S mesurables par gravimétrie. La fig. 20 donne les courbes traduisant la fonction :

$$D_\lambda = F(V)$$

pour des volumes d'hexane compris entre 0 et 2.000 cm³. On en déduit K_λ pour différentes valeurs de λ et de V (tableau XXII).

Les erreurs absolues portées à côté de chaque valeur dans ce tableau ont été calculées ainsi :

$$\frac{\Delta K_\lambda}{K_\lambda} = \frac{\Delta D_\lambda}{D_\lambda} + \frac{\Delta S}{S} = R$$

D'où

$$\Delta K_\lambda = K_\lambda R$$

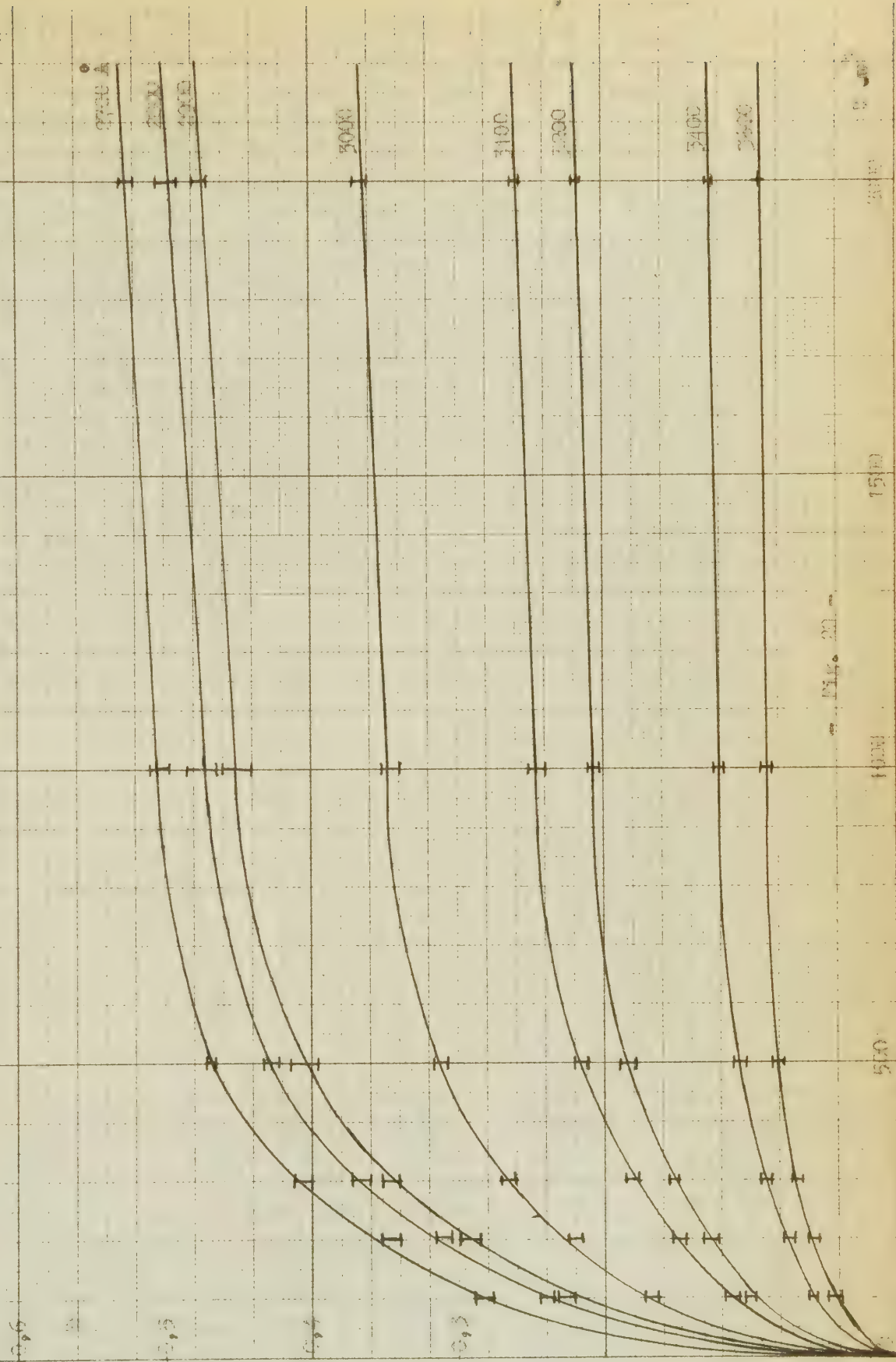
avec

$$\frac{\Delta D_\lambda}{\Delta S} \left\{ \begin{array}{l} \text{Ecart maximum entre les mesures (Tab. II et XVIII)} \end{array} \right.$$

$$\frac{D_\lambda}{S} \left\{ \begin{array}{l} \text{Valeurs trouvées d'après les courbes (fig. 1 et 20)} \end{array} \right.$$

Le tableau XXII montre que l'erreur relative est trop importante ($\approx 5\%$) pour qu'on puisse admettre la loi simple entre D et S.

Viscosité optique des solutions correspondant à différents volumes d'extraction du brail n° 1
 par l'éther, à diff. rehausse longueur d'onde.



Densité optique des solutions correspondant à différents volumes d'extraction du bras n° 1
 par l'Hexane, à différentes longueurs d'ondes.



TABLEAU XXII

λ en $\text{\AA}$	500 cm ³	1.000 cm ³	1.500 cm ³	2.000 cm ³
3.500	$(1,6 \pm 0,1)10^{-3}$	$(1,6 \pm 0,1)10^{-3}$	$(1,7 \pm 0,1)10^{-3}$	$(1,6 \pm 0,1)10^{-3}$
3.400	$(2,2 \pm 0,1)$	$(2,3 \pm 0,1)$	$(2,3 \pm 0,1)$	$(2,3 \pm 0,1)$
3.200	$(3,8 \pm 0,2)$	$(3,9 \pm 0,2)$	$(3,9 \pm 0,2)$	$(3,9 \pm 0,1)$
3.100	$(4,4 \pm 0,2)$	$(4,7 \pm 0,2)$	$(4,6 \pm 0,2)$	$(4,6 \pm 0,1)$
3.000	$(6,4 \pm 0,2)$	$(6,7 \pm 0,3)$	$(6,6 \pm 0,2)$	$(6,6 \pm 0,2)$
2.900	$(8,3 \pm 0,4)$	$(8,7 \pm 0,4)$	$(8,6 \pm 0,4)$	$(8,5 \pm 0,3)$
2.800	$(8,8 \pm 0,3)$	$(9,2 \pm 0,4)$	$(9,1 \pm 0,3)$	$(8,9 \pm 0,3)$
2.700	$(9,5 \pm 0,2)$	$(9,7 \pm 0,3)$	$(9,6 \pm 0,3)$	$(9,4 \pm 0,3)$

Remarque

Afin d'avoir une notion approximative de la valeur de la limite, dont l'existence a été prouvée qualitativement, on peut, à partir des valeurs du tableau XXII et de D_{λ} , calculer une limite approchée : S_L^A .

Ayant montré que la valeur S_L^A était pratiquement acquise avec 20.000 cm³/g, on a adopté :

$$D_{\lambda}^{20.000} = D_{\lambda}^{\infty}$$

TABLEAU XXIII

λ en Å	K . 10 ⁻³	D	S _L ^A en %
3.600	1,6	0,116	72,5 ± 3,5
3.400	2,3	0,165	71,7 ± 6
3.200	3,9	0,264	67,7 ± 3,5
3.100	4,6	0,314	68,2 ± 4
3.000	6,6	0,426	64,5 ± 4
2.900	8,5	0,525	61,8 ± 3
2.800	9	0,556	61,8 ± 3
2.700	9,5	0,597	62,8 ± 3

D'où :

$$S_L^A = 65 \pm 5 \%$$

La méthode spectrophotométrique U.V. a donc permis de montrer l'existence des limites, et de les comparer entre elles.

On ne peut, au contraire, lui conférer un caractère quantitatif.

II -- Méthode basée sur les courbes de dissolution

Il est donc impossible de déterminer la limite d'extraction par une méthode expérimentale. Cependant, les résultats acquis montrent que, malgré la certitude que l'on peut avoir d'abandonner certains constituants du brai en cours d'extraction, les courbes correspondantes sont continues. Il faut voir là une conséquence du très grand nombre de constituants.

Cette remarque est nécessaire pour justifier une extrapolation des valeurs acquises expérimentalement. Ces dernières ne vont jamais au-delà de $2.000 \text{ cm}^3/\text{g}$.

1) - Recherche de la loi de dissolution

On constate expérimentalement que la fonction est toujours croissante. La pente de la courbe $\frac{dS}{dV}$ varie en sens inverse de V.

On peut probablement en déduire que la solubilité d'ensemble des constituants restant en solution diminue, c'est-à-dire que le nombre de corps présents diminue également. Un certain nombre d'entre eux seraient épuisés en cours d'extraction.

Il est nécessaire de remarquer dans notre cas, comme l'ont déjà fait maintes fois PARIAUD et ses collaborateurs, qu'il ne s'agit pas de considérer le liquide pur d'extraction comme le solvant, mais bien la solution elle-même. Ce solvant est essentiellement variable à mesure que l'extraction progresse. Ainsi, un corps A du brai insoluble dans S peut très bien devenir soluble dans le nouveau solvant $S + X$ constitué de S et de X, corps dissous. Cette remarque montre bien qu'il n'était pas théoriquement évident que la courbe d'extraction présente une pente sans cesse décroissante.

Sur cette constatation, il était possible de comparer l'extraction à une réaction se déroulant à vitesse donnée. On peut définir la vitesse d'extraction :

$$\frac{dS}{dV}$$

Une équation cinétique du 1^o ordre se traduit par

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)$$

$$x = S$$

$$t = V$$

Quant à la valeur de $a = C_0$, il ne faut pas l'assimiler à la quantité initiale de brai dissous, mais à la quantité soluble à la limite d'extraction.



$$\text{Si } C_0 = 1 \text{ g}$$

$$S_L = (1 - q)$$

q étant la quantité insoluble dans le solvant.

La dissolution se déroule comme si $(C_0 - S_L)$ n'y prenait pas part.

L'équation correspondante serait :

$$k = \frac{1}{V} \text{ Log } \frac{S_L}{S_L - S}$$

La valeur de k n'étant pas constante, nous avons essayé d'adopter une équation du deuxième ordre.

$$\frac{dS}{dV} = k (S_L - S)^2$$

$$k = \frac{1}{V} \frac{S}{S_L (S_L - S)}$$

$$S = \frac{S_L^2 k V}{1 + S_L k V}$$

$$S = \frac{S_L V}{V + \frac{1}{S_L k}} \quad \frac{1}{S_L k} = K$$

$$S = \frac{S_L V}{V + K}$$

Cette fonction hyperbolique présente une asymptote horizontale et, correspond à $S = 0$ pour $V = 0$. Nous allons donc vérifier point par point la courbe théorique proposée. Bien que nous étant arrêtés à une réaction du deuxième ordre, il est peut-être possible d'envisager un ordre fractionnaire.

2) - Vérification de la fonction

La vérification de la loi proposée a été tentée sur les extractions du brai n° 1 par :

- Alcool butylique normal
- Alcool méthylique
- Hexane

Le choix de ces solvants a été dicté par l'examen des courbes de la fig. 2 ; les trois courbes correspondantes paraissant assez dissemblables.

Une telle vérification nécessite une grande précision des résultats. Les difficultés expérimentales étant grandes, l'erreur commise ne sera pas négligeable. C'est donc par un grand nombre d'essais que sera vérifié le calcul de K et S_L par approximations successives. Ce procédé de calcul a paru plus rapide que la résolution des systèmes d'équation obtenus, en remplaçant S par ses différentes valeurs en fonction de V, à partir de la relation

$$S = \frac{S_L V}{V + K}$$

Réciproquement, on vérifiera la loi en calculant les valeurs de S pour différents volumes V avec les valeurs de S_L et K adoptées après le calcul d'approximation. On les comparera ensuite aux valeurs expérimentales.

a) - Calcul de K et de S_L

Dans le tableau XXIV figurent les valeurs de S_L pour différentes valeurs de S et de K pour le butanol. La valeur de K adoptée est celle qui correspond à la plus petite valeur de ΔS_L .

Le calcul de K et S_L pour les trois solvants envisagés conduit aux résultats suivants :

Butanol	$\left\{ \begin{array}{l} K = 30 \\ S_L = 61,8 \pm 0,8 \end{array} \right.$
Méthanol	$\left\{ \begin{array}{l} K = 181 \\ S_L = 61 \pm 1 \end{array} \right.$
Hoxane	$\left\{ \begin{array}{l} K = 88 \\ S_L = 57,8 \pm 0,6 \end{array} \right.$

La formule proposée permet de calculer pour K et S_L admis, les valeurs de S correspondant à chaque valeur de V et de comparer ainsi les valeurs $S_{\text{expérimentale}}$ à $S_{\text{calculée}}$. On connaîtra ainsi point par point la différence entre ces deux valeurs.

TABLEAU XXIV

S (V) \ K	20	22	29	30	31	32
42,5 (50)	54,3	55,9	61,3	62,1	62,8	63,6
47,5 (100)	57,2			62	62,5	63
52 (200)	58	58,3	60	60,5	60,7	61
57,5 (500)	59,6			61,5	61,6	61,7
59,5 (1.000)	61,2			62,2	62,3	62,3
61 (2.000)	61,9	62	62,2	62,2	62,2	62,3
ΔS_L	7,6	6,1	2,2	1,7	2,1	2,6

Le tableau XXV nous montre que la différence reste de l'ordre de 1 %.

Nous constatons également que cette précision devient supérieure à 1/100 pour des grandes valeurs de V. C'est aussi dans cette région que la précision expérimentale est la meilleure. Nous nous proposons d'employer cette relation, précisément, dans le domaine des grands volumes.

TABLEAU XXV

	V	S exp. : arrondis : à 0,5	S th.	$\frac{\Delta S}{S}$
Butanol	50	42,5	38,6	2,3/100
	100	47,5	47,5	...
	200	52,5	53,7	1,4/100
	500	57,5	58,3	1,4/100
	1.000	59,5	60	0,8/100
	2.000	61	60,9	0,2/100
Méthanol	50	17,5	13	...
	100	23,5	21,7	...
	200	31	32	3,1/100
	500	45	44,8	0,4/100
	1.000	52	51,7	0,6/100
	2.000	56	55,8	0,3/100
Hexane	50	22,5	20,9	...
	100	31,5	30,7	2,6/100
	200	39,5	40,1	1,5/100
	500	49,5	49,1	0,8/100
	1.000	53	53,1	0,2/100
	2.000	56	55,4	1/100

b) - Calcul du volume correspondant à la limite

Théoriquement, la limite est atteinte si deux volumes de solvant V et $(V + \Delta V)$ dissolvent la même quantité de brai.

Pratiquement ceci est impossible, nous avons donc admis une limite expérimentale à la solubilité. Cette limite est de 10^{-7} g/cm^3 .

$V \text{ cm}^3$ extraient $S \text{ g}$ de brai
 $(V + \Delta V) \text{ cm}^3$ extraient $(S + \Delta S) \text{ g}$ de brai

V correspondra au volume limite si ΔS est inférieur ou égal à $(10^{-7} \cdot \Delta V) \text{ g}$

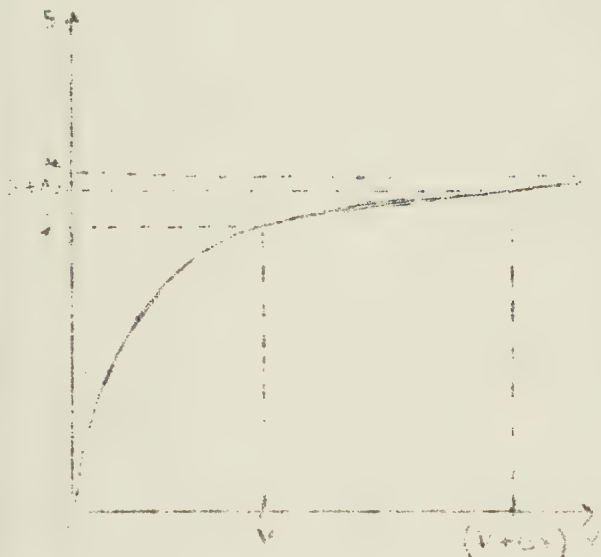
Nous devons donc résoudre le système d'équation :

$$S = \frac{S_L V}{V + K}$$

$$S + \Delta S = \frac{S_L (V + \Delta V)}{(V + \Delta V) + K}$$

$$\Delta S = 10^{-7} \Delta V$$

Ces trois équations comportent quatre inconnues. On peut fixer sans inconvénient une valeur de ΔV . Dans le cas du brai n° 1, en solution dans l'hexane, on a pu comparer la valeur ainsi calculée avec celle obtenue par la méthode des spectres d'absorption.



En adoptant arbitrairement : $\Delta V = 1.000 \text{ cm}^3$
et en reprenant les valeurs déterminées précédemment :

$$\begin{aligned} S_L &= 0,58 \\ K &= 88 \end{aligned}$$

nous pouvons résoudre ce système.

$$\begin{aligned} (S + \Delta S) - S &= \frac{S_L (V + \Delta V)}{(V + \Delta V) + K} - \frac{S_L V}{V + K} = S_L \frac{V + \Delta V}{V + \Delta V + K} - \frac{V}{V + K} \\ &= \frac{S_L K \Delta V}{V^2 + V (2K + \Delta V) + K \Delta V + K^2} \end{aligned}$$

D'où :

$$\begin{array}{c} : \\ : \\ : \\ : \\ : \end{array} \quad \begin{array}{c} V^2 + V (2K + \Delta V) + K \Delta V + K^2 = \frac{S_L K}{10^{-7}} \\ : \\ : \\ : \\ : \end{array}$$

Remplaçons les lettres par leur valeur :

$$V^2 + 1.176 V - 5,2 \cdot 10^8 = 0$$

Soit après résolution :

$$\begin{array}{c} : \\ : \\ : \end{array} \quad \begin{array}{c} V \neq 22.000 \text{ cm}^3 \\ : \\ : \end{array}$$

Nous pouvons obtenir plus rapidement ce résultat en négligeant les termes petits devant

$$\frac{S_L K}{10^{-7}}$$

la relation précédente s'écrivant :

$$V^2 \approx \frac{S_L K}{10^{-7}}$$

Ainsi le calcul effectué à partir de l'expression hyperbolique, qui nous a conduit à S_L et K , permet de trouver pour V_L une valeur parfaitement en accord avec la valeur expérimentale fournie par la méthode d'absorption. Rappelons que cette dernière permettait de connaître approximativement V_L mais pas S_L .

L'extension du calcul de la valeur limite S_L a été faite pour tous les brais et solvants. On a pu, grâce à la méthode d'absorption dans l'U.V. montrer qu'une limite apparaissait effectivement dans chaque cas.

III - Calcul des limites - Notion de vitesse d'extraction

Les valeurs ci-dessous ont été obtenues à partir de la formule

$$S = \frac{S_L V}{V + K}$$

1) - Limites S_L

Dans le tableau XXVI nous avons classé les brais dans l'ordre des fractions solubles croissantes. Les résultats donnés dans ce tableau permettent quelques constatations :

a) - Il se confirme que le changement d'échantillon de brai ne modifie pas la conclusion la plus essentielle tirée de la comparaison des solvants :

Ceux qui ont été choisis se répartissent en deux groupes distincts :

- composés aliphatiques et cycliques saturés
- composés aromatiques et butylamine

La présence de la butylamine dans le second groupe ne permet pas de rattacher la différenciation à la seule présence du noyau aromatique.

La présence des alcools dans le premier ne permet pas de donner à la polarité des molécules un rôle déterminant.

TABLEAU XXVI

Solvants	Brais		n° 5		n° 3		n° 1		n° 6		n° 2		n° 4	
Alcool méthylique	:48	-50	:56,5-58,5	:61	-61,5	:60,5-62,5	:65	-65,5	:70	-73,5				
Alcool butylique	:55	-56	:58,5-60,5	:61,5-62,5	:65	-66,5	:67	-69,5	:80,5-81					
Alcool amylique	:53,5-55		:60,5-61,5	:63,5-64,5	:66,5-68,5	:69,5-70,5	:83,5-84,5							
Cyclohexanol	:51,5-52,5	:58,5-59,5	:62	-63	:65,5-66,5	:69	-70	:86	-87					
Hexane	:49	-51,5	:55,5-56,5	:57,5-58,5	:59,5-60,5	:60,5-62,5	:61,5-63,5							
Cyclohexane	:51	-52	:53,5-54	:54	-54,5	:60	-61	:63	-64	:69	-69,5			
Octane	:52	-52,5	:56,5-57,5	:59	-60	:60,5-62,5	:64,5-66	:63,5-65						
Tétradécane	:51	-56	:52	-58	:53	-58	:58	-63	:63	-68	:60	-65		
B			:57		:58			:64		:77,5				
S ₀			:62		:64			:68		:84				
Butylamine	:65,5-67,5	:71	-72	:76,5-78,5	:78	-79,5	:83,5-85,5	:90,5-91,5						
Benzène	:69	-70	:72	-74	:73	-75	:78,5-79,5	:81	-83	:84	-86			
Alcool benzylique	:73,5-75,5	:78	-80	:83	-85	:89,5-91,5	:91	-93,5	:96,5-97					
Aniline	:78	-80	:84,5-85,5	:90	-91	:95	-97	:97	-99	:93	-94,5			
Nitrobenzène	:90	-91	:95,5-97	:95	-97	:98,5-99	:98,5-99,5	:94,5-95,5						
A + B			:79,1		:83,8			:90,4		:92,2				

Pourcentages extraits à la limite par les divers solvants

On rappellera que DELESSARD (21), après avoir différencié également deux groupes A et B par précipitation des solutions pyridiques dans l'eau, s'est attaché à l'extraction totale par un solvant mixte eau-pyridine (fraction molaire en pyridine : 0,43) et a pu déduire une valeur S_o de la solubilité du brai dans ce solvant.

Il devient donc possible d'affirmer que le brai de houille contient deux groupes très différents de constituants. Il n'est pas possible de rattacher cette différence uniquement à des questions de structures, mais plutôt à des propriétés physiques, comme a tenté de le montrer DELESSARD.

TABLERAU XXVII

Brais	n° 1	n° 2	n° 3	n° 4	n° 5	n° 6
S_L solvants du premier groupe	60 %	70 %	60 %	30 %	50 %	65 %
S_o (22)	64	68	62	84		
B (22)	58	64	57	77,5		
S_L solvants du second groupe	75	85	75	90	70	80
A + B (23)	84	90	79	92		

B S_o n'est pas obtenu par extraction totale.

b) - Lorsque plusieurs solvants possèdent une même fonction, il semble que le nombre d'atomes de carbone de la molécule n'ait qu'une influence secondaire. On a pu vérifier expérimentalement que les densités optiques de trois solutions alcooliques de 1 g de brai dans 100.000 cm³ de solvant étaient pratiquement identiques. Il s'agissait des alcools : butylique, amylique et octylique.

Il est nécessaire de signaler l'anomalie de l'alcool méthylique.

c) - L'identification pondérale de S_L (c'est-à-dire de B') à B paraît valable pour les alcools. Il est plus difficile de l'étendre aux carbures.

Il est nécessaire de remarquer que la méthode d'extraction à la pyridine et reprécipitation par l'eau⁽²⁴⁾ donne des valeurs trop fortes pour les fractions A, les moins solubles, ceci à cause de la co-précipitation ; B étant obtenu par différence aura donc une valeur par défaut.

D'autre part, le solide A se trouve en présence d'un volume limité v d'un solvant pyridine + eau, bien que le volume initial de pyridine ait été supérieur à la quantité requise pour l'extraction totale. Il est possible d'admettre qu'un volume V nettement supérieur à v (V étant de l'ordre de 2.000 cm³ pour 1 g de brai par exemple) laisserait une fraction

$$A_V < A_v$$

Les résultats de la méthode de dissolution reposent sur la pesée d'un résidu R qui doit être éliminé d'une grande quantité de solvant. Le poids trouvé ne peut qu'être inférieur à la vraie valeur. Ainsi, la fraction soluble est donnée par excès.

Cette hypothèse a été confirmée par les valeurs de S_0 et B déterminées par PARIAUD et DELESSARD⁽²²⁾

Ainsi apparaît-il normal que la vraie valeur de S_L soit comprise entre B et S.

2) - Constantes K

Dans le tableau XXVIII on trouvera les valeurs de K correspondant aux limites S_L du tableau XXVI.

Ces résultats nous montrent que les valeurs de K, pour un solvant donné, décroissent quand S_L croît. Il est remarquable de constater que les valeurs de K se succèdent dans un ordre commun quel que soit le brai et quel que soit le solvant.

Le classement des brais d'après les valeurs de K se trouve ainsi confirmé pour chaque solvant. Le tableau montre que l'on trouve toujours en tête le brai n° 5 et en dernier le brai n° 4. On remarque, toutefois, qu'il existe quelques exceptions, par exemple avec l'octane et le tétradécane pour les brais n° 2 et n° 4. Nous essaierons de les interpréter ultérieurement. Les qualités industrielles des brais permettent de conclure que les valeurs les plus fortes de K correspondent aux meilleurs brais.

Nous n'ajouterons pas à cette classification une trop grande importance ; on peut en effet constater qu'elle se justifie beaucoup mieux pour les alcools que pour les carbures ou les amines.

TABLEAU XXVIII

Solvants	Brai	n° 5	n° 6	n° 3	n° 2	n° 1	n° 4
	:	:	:	:	:	:	:
Alc. Méthylique	:	300	222	202	186	181	126
Hexane	:	122	92	107	88	71	65
Cyclohexane	:	96	94	70	78	42	77
Tétradécane	:	94	90	90	75	89	88
Octane	:	56	60	54	50	54	62
Alc. Butylique	:	47	44	38	43	30	12
Cyclohexanol	:	42	36	35	34	30	6
Alc. Amylique	:	37	33	27	31	24	11
Alc. Benzylique	:	36	25	24	19	22	2
Butylamine	:	33	24	16	25	24	4
Aniline	:	23	22	17	12	20	5
Benzène	:	22	22	26	21	24	20
Nitrobenzène	:	6	2	7	8	5	6

Valeurs des constantes K correspondant aux limites S_L
du tableau XXVI

3) - Vitesse d'extraction

Les courbes d'extraction peuvent présenter la même limite sans pour cela être superposables. Ceci dépend de la pente en chaque point, notamment de la tangente à l'origine.

Celle-ci représente assez bien la vitesse d'extraction. La valeur de la pente est donnée par la dérivée de la fonction :

$$S = \frac{S_L V}{V + K}$$

$$\frac{dS}{dV} = \frac{S_L K}{(V + K)^2}$$

A l'origine $V = 0$. Donc :

$$\begin{array}{c} \frac{dS}{dV_0} = \frac{S_L}{K} \end{array}$$

Une classification établie à partir des valeurs de $\frac{S_L}{K}$ est très analogue à celle des pourcentages dissous à une exception près.

Les courbes d'extraction des brais n° 1 et n° 6 se coupent pour un certain nombre de solvants (Alc. méthylique octane). Ceci est mis en évidence dans le tableau XXIX. Pour ces solvants, les tangentes à l'origine sont plus fortes pour le brai n° 1 que pour le n° 6.

L'inversion des brais n° 2 et n° 4 pour l'octane et le tétradécane est également confirmée ici.

TABEAU XXIX

Solvants \ Brais	n° 5	n° 3	n° 1	n° 6	n° 2	n° 4
Alc. Méthylique	0,16	0,28	0,34	0,28	0,35	0,57
Alc. Butylique	1,18	1,56	2,19	1,49	1,58	6,69
Alc. Amylique	1,47	2,26	2,67	2,04	2,26	7,63
Cyclohexanol	1,24	1,68	2,05	1,83	2,04	14,16
Hexane	0,41	0,52	0,66	0,65	0,87	0,96
Cyclohexane	0,54	0,77	1,29	0,64	0,81	0,89
Octane	0,93	1,05	1,10	1,02	1,21	1,03
Tétradécane	0,57	0,61	0,62	0,67	0,87	0,71
Butylamine	2,01	4,47	3,23	3,28	3,38	22,7
Benzène	3,16	2,81	3,08	3,59	3,90	4,25
Alc. Benzylique	2,07	3,30	3,82	3,62	4,85	48,3
Aniline	3,43	5,0	4,52	4,36	8,17	18,75
Nitrobenzène	15,1	13,7	19,2	49,4	12,4	15,8

Valeurs de la tangente à l'origine des courbes d'extraction.

Nous remarquons que la vitesse d'extraction varie aussi avec la fonction organique, que le radical soit aromatique, alicyclique ou aliphatique.

D'autre part, elle croît avec le nombre d'atomes de carbone de ce radical. Les carbures font exception : la vitesse d'extraction passe par un maximum lorsque la masse moléculaire augmente.

On a pu remarquer en comparant : benzène, cyclohexane et hexane que le noyau aromatique avait une influence très importante sur K et sur la vitesse tandis que la différence entre carbure alicyclique et carbure aliphatique était de second ordre.

4) - Classification des brais

a) - La classification des brais suivant les valeurs de la constante K des alcools aliphatiques est en accord avec la classification empirique industrielle. Elle est respectée si l'on compare les valeurs de la tangente à l'origine $\frac{S_L}{K}$.

b) - Par distillation d'un brai à l'abri de l'air et sous pression réduite, PARIAUD et DELOMIER⁽²⁵⁾ (26) avaient constaté une modification quantitative de l'insoluble I. L'extraction par la pyridine du résidu, R, de la distillation laissait un nouvel insoluble I'. Utilisant ces valeurs, ils obtenaient la même classification.

En appelant I l'insoluble permanent à la pyridine, I' le nouvel insoluble après distillation, A la première fraction reprécipitée, par l'eau, de la solution pyridinique et A' la différence (R - I'), les auteurs avaient établi le tableau suivant permettant de classer les brais étudiés d'une manière analogue à celle proposée précédemment.

TABLEAU XXX

Brais	n° 5	n° 6	n° 3	n° 2	n° 1	n° 4
K butanol	47	44	38	43	30	12
$\frac{S_L}{K}$ butanol	1,18	1,49	1,56	1,58	2,19	6,69

TABLEAU XXXI

Brais	n° 6	n° 5	n° 3	n° 2	n° 1	n° 4
I	11,0	27,5	20,5	8,5	16,5	8,0
I'	11,0	30,5	31,5	18,5	32,5	27,5
I'/I	1	1,1	1,5	2,1	2	3,5
R	96	93	77	65	58	33,5
A'/Δ	2,9	2,7	2,1	1,86	1	0,43

Les tableaux XXX et XXXI montrent que 5 classifications des brais établies à partir de méthodes expérimentales ne présentent entre elles aucune analogie, à priori, conduisant aux mêmes conclusions.

Classifications	Méthodes expérimentales
K	Extraction totale par les alcools
$\frac{S_L}{K}$	Extraction totale par les alcools
R	Pyrolyse
$\frac{I'}{I}$	Pyrolyse + extraction totale à la pyridine
$\frac{A'}{A}$	Pyrolyse + séparation par la méthode (I,A,B)

C - CONCLUSION

L'étude précédente nous a montré que les solvants étudiés pouvaient se grouper en deux grandes classes :

- Les solvants aliphatiques et alicycliques ;
- Les solvants aromatiques et la butylamine.

Les hydrocarbures, solvants homopolaires, dissolvent bien les corps homopolaires et difficilement les molécules polaires. D'autre part, contrairement aux solvants polaires, ils ne favorisent pas la solvatation : la solubilité diminue. Ils donnent donc une limite inférieure à celle des alcools aliphatiques par exemple. Contrairement à la règle habituelle, la vitesse d'extraction diminue lorsque le nombre de carbone augmente d'une manière appréciable (C^6-C^8 à C^{14}). La répulsion des molécules polaires augmente probablement avec le nombre d'atomes de carbone des carbures.

Le brai comporte des molécules polaires, il est donc logique que les alcools, solvants polaires, aient une vitesse d'extraction supérieure à celle des carbures. Nous remarquons immédiatement qu'il devra exister un compromis entre la longueur de la chaîne carbonée et le moment dipolaire. Ainsi le méthanol, solvant à petite molécule fortement polaire, dissout bien les corps polaires mais a peu d'affinité pour les autres molécules : il a la plus faible vitesse d'extraction.

Mais plus la chaîne carbonée augmente, plus l'affinité pour les hydrocarbures croît : la vitesse de dissolution augmente lorsqu'on passe de l'alcool méthylique au butylique et enfin à l'amylique.

D'autre part, l'affinité pour les corps polaires décroît dans le même ordre : pondéralement les alcools aliphatiques donnent la même limite d'extraction.

Le brai n° 4 se dissout plus facilement que les autres brais dans les solvants polaires, nous pouvons donc penser qu'il contient une plus grande proportion de molécules polaires que le brai n° 2 par exemple. Cette remarque est confirmée par sa limite de solubilité inférieure à celle du brai n° 2 dans les hydrocarbures à longue chaîne.

Les solvants aromatiques se caractérisent par une limite d'extraction nettement supérieure aux solvants aliphatique ou alicycliques. Le brai étant un produit à prédominance aromatique, ce résultat était logiquement prévisible.

Les valeurs des limites d'extractions pour le nitro-benzène présentent peu d'intérêt. En effet, comme pour la quinoléine ou la pyridine, les solutions ne peuvent être filtrées ni centrifugées. Même après ultracentrifugation, la solution n'est pas optiquement vide⁽²⁵⁾. La détermination des pourcentages est illusoire.

La butylamine a une limite d'extraction élevée, vraisemblablement due à deux effets complémentaires :

- D'une part, son moment dipolaire est relativement faible ($\epsilon = 5,3$), la butylamine peut ainsi dissoudre des molécules type hydrocarbures saturés outre les molécules polaires.

- D'autre part, la fonction amine lui communique une bonne activité chimique vis-à-vis des acides, phénols, carbures à hydrogène mobile, etc... Par exemple, des molécules insolubles dans d'autres conditions peuvent fort bien se solubiliser.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES FRACTIONS EXTRAITES

A L'HEXANE

INTRODUCTION

La représentation graphique de l'extraction d'un brai par solvants est donc une courbe hyperbolique dont une asymptote est une droite horizontale d'ordonnée S_L . On a conclu qu'elle était la preuve de la disparition d'un certain nombre de constituants au cours de l'extraction.

Ainsi, tout le premier groupe de solvants (carbures, alcools, etc...) peut-il extraire d'un gramme de brai, une fraction soluble S_L^1 et laisser à l'état solide $(1 - S_L^1)$. Cette fraction solide reprise par la pyridine ou un solvant du deuxième groupe (aromatiques, pyridine, butylamine) laissera un insoluble I' et donnera une nouvelle solution contenant S_L^2 ; I' étant égal à : $1 - (S_L^1 + S_L^2)$.

D'autre part, la méthode d'extraction à la pyridine suivie de reprecipitation par l'eau⁽²⁴⁾ permet de séparer le brai en trois fractions : I, A, B.

B, comme S_L^1 est la fraction la plus soluble. Lorsque S_L^1 est obtenu à l'aide d'alcool aliphatique, $S_L^1 \neq B$, dans ce cas nous l'appellerons B' . Cette analogie pondérale méritait d'être confirmée par d'autres comparaisons établies entre B' et B qui restent fort complexes.

La simplification de B' a été envisagée expérimentalement par :

- I - Extractions fractionnées
- II - Sublimation moléculaire

Les différentes fractions ont été systématiquement soumises à :

I - La détermination de la masse moléculaire par cryoscopie. Bien qu'il s'agisse de mélange et que les résultats soient fréquemment illusoires, leur comparaison pourrait être utile.

II - L'analyse spectrale qualitative dans le domaine infra-rouge.

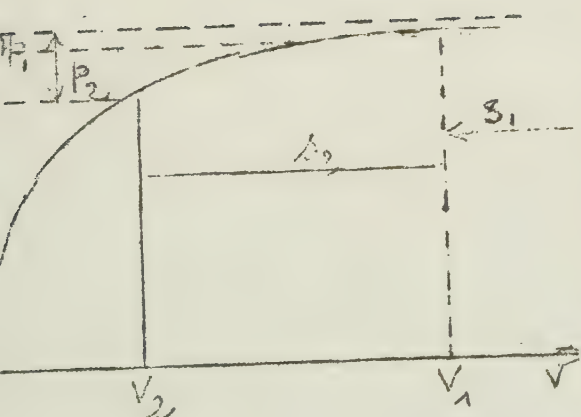
A) - METHODE DE FRACTIONNEMENT

I - Extraction fractionnée

a) - Principe

La pente de la courbe $S = f(V)$ est une fonction décroissante de V . On en a précédemment conclu que certains corps disparaissaient au cours des premières extractions.

D'autre part, les solvants étudiés précédemment conduisent à une limite d'extraction.



- L'addition de $V_1 \text{ cm}^3$ de solvant à $m \text{ g}$ de brai permet d'éliminer $S_1 \text{ g}$.

- En rappelant que I peut être considéré comme un insoluble permanent, le résidu correspond à $p_1 + I$. L'addition d'une nouvelle quantité de solvant permet de dissoudre totalement p_1 donnant la solution s_1 .

- L'addition de $V_2 < V_1$ à $m \text{ g}$ de brai permet de dissoudre $S_2 \text{ g}$ laissant un résidu $p_2 + I$.

- L'addition de $v = V_1 - V_2$ doit permettre de trouver en solution la fraction $p_2 - p_1$, c'est-à-dire ΔS , théoriquement aussi petite qu'on le souhaite.

La solution s_1 contenant p_1 est, en théorie, la plus simple. La solution s_2 peut contenir tous les corps de s_1 , on peut admettre que tous les corps solubles du brai se trouvent en quantité variable dans les premiers cm^3 de solvant ajoutés, mais elle en contient, de plus, un certain nombre qui ne figurent pas dans s_1 . Et ainsi de suite ...

Un solvant permettant d'extraire la totalité de B' est indispensable. Ce doit être un solvant ayant une vitesse d'extraction moyenne, pour éviter l'élimination d'un trop grand nombre de constituants dès le début de l'extraction. Il doit cependant correspondre à une valeur $\frac{\Delta S}{\Delta V}$ acceptable expérimentalement.

b) - Mode opératoire

Toutes nos mesures ont été faites sur le brai n° 1

Bien que ne donnant pas exactement la même limite d'extraction que les alcools aliphatiques, nous avons adopté l'hexane comme solvant. Sa vitesse d'extraction $\frac{dS}{dV_0} = 0,64$ (alors que pour l'alcool butylique $\frac{dS}{dV_0} = 2,07$) nous convient mieux. Ce solvant est facilement éliminable par évaporation à basse température, ce qui est nécessaire si l'on désire retrouver intacts les corps dissous.

La courbe I (fig. 21) ne correspond pas à des extractions différentielles, mais à des extractions successives, par addition de volumes croissants de solvant à des échantillons de brai toujours renouvelés. Au contraire, la courbe II d'extraction différentielle correspond à des quantités de solvant ajoutées chaque fois à la fraction insoluble récupérée après l'extraction précédente.

Cette extraction est appelée différentielle puisque dans ce cas les additions successives d'hexane peuvent être à chaque fois aussi petites qu'on le souhaite pour le fractionnement. La quantité dissoute est déterminée par pesée de l'insoluble après centrifugation et séchage. Pour éviter d'utiliser l'insoluble qui a pu être modifié au cours du séchage, il a paru préférable d'opérer différemment :

Sur six essais identiques de 100 cm³ pour 1 g de brai et après centrifugation, nous en avons éliminé un qui a été séché et pesé, donnant ainsi le point 100. Sur chacun des autres insolubles centrifugé mais non séché, on ajoute 100 nouveaux cm³ de solvant, obtenant ainsi l'extraction 200. Et ainsi de suite en éliminant un essai à chaque opération. Ainsi obtient-on les résultats suivants :

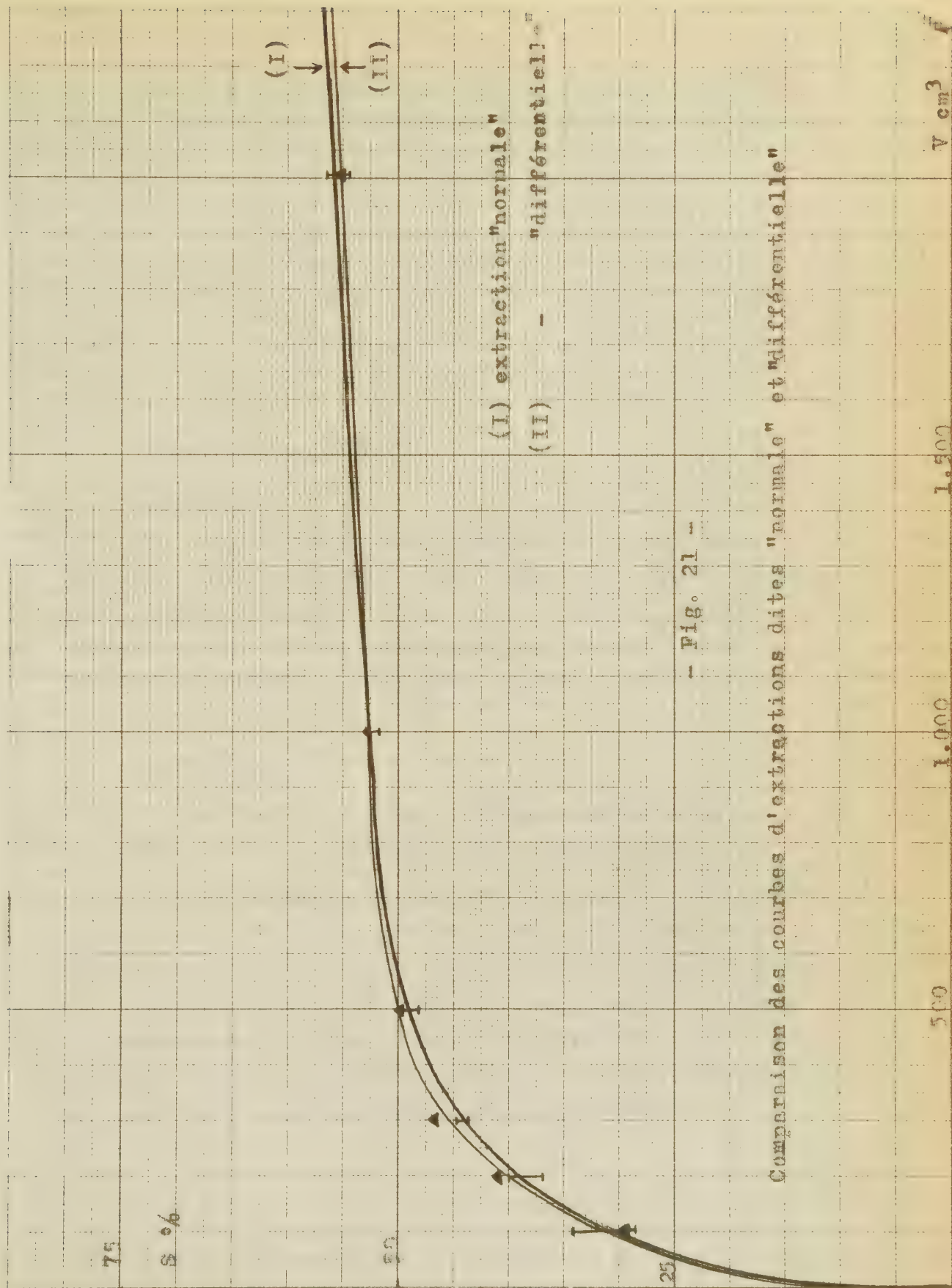
TABLEAU XXXII

=====														
{	V	:	100	:	200	:	300	:	500	:	1.000	:	2.000	}

{	S %	:	29,1	:	41,3	:	46,9	:	49,8	:	55	:	55,9	}
=====														

La figure 21 nous permet de conclure qu'aux erreurs d'expérience près, la courbe d'extractions successives est pratiquement confondue avec la courbe d'extractions différentielles.

Cette vérification n'était pas superflue car la solubilité d'un corps A du brai dans le solvant "hexane" pouvait être différente de celle dans le solvant "hexane + brai dissous".



- Fig. 21 -

Comparison des courbes d'extractions dites "normale" et "différentielle"

B' a été fractionné en sept parties correspondant aux extractions successives de 1 g de brai par

0 -	25 cm ³
25 -	50
50 -	150
150 -	250
250 -	500
500 -	2.000
2.000 -	20.000

II - Sublimation moléculaire

Définition -

Dans la sublimation moléculaire, les molécules solides passent directement d'un évaporateur à un condenseur, sans fusion. La distance évaporateur-condenseur doit être inférieure à leur libre parcours moyen. Celui-ci a des dimensions appréciables lorsque le changement d'état a lieu sous un vide poussé.

a) - Principe

La théorie de la sublimation moléculaire est identique à celle de la distillation moléculaire :

Les molécules sublimables, à l'état vapeur, passent directement de la surface de vaporisation à la surface de condensation sans choc avec d'autres molécules présentes dans l'atmosphère. Le nombre de molécules évaporées se condensant à l'évaporateur est insignifiant. Une sublimation idéale est atteinte lorsque le nombre de molécules quittent l'évaporateur est égal à celui arrivant sur le condenseur.

Seules les molécules à la surface de la couche de produit s'évaporent, toutes les autres, prises dans la masse, ne prennent pas part à la sublimation. Elles doivent remplacer les molécules qui ont quitté la surface. Le problème de la diffusion moléculaire est donc ici un facteur important. Il est aggravé dans le cas de la sublimation d'un mélange comportant de grosses molécules, car celles-ci se meuvent plus lentement. Ceci explique l'importance des durées de sublimation et l'intérêt de déposer le produit, sur l'évaporateur, en fine pellicule.

Nous avons vu que le retour de molécules à l'évaporateur devait être nul. Ce retour est provoqué par les chocs des molécules de produits entre elles ou avec les molécules de l'air. On choisira donc la distance évaporateur-condenseur inférieure au libre parcours moyen des molécules en présence. Tout choc étant ainsi évité, les réactions secondaires deviennent impossibles entre les molécules qui subliment.

Libre parcours moyen

L'espace parcouru par une molécule entre deux chocs successifs est extrêmement variable, on évalue une valeur moyenne. Cette valeur a reçu le nom de "libre parcours moyen".

Le problème est bien posé si on suppose les molécules sphériques et les chocs élastiques. Mais si on se représente les molécules comme des centres de forces agissant à distance et se déviant mutuellement, les parcours ne sont plus susceptibles d'être définis et la notion de libre parcours moyen disparaît.

Supposons toutes les molécules immobiles sauf une. Autour de celle-ci on définit une sphère dont le rayon est le diamètre σ de la molécule. C'est la "sphère de protection". La molécule se déplacera en ligne droite tant que sa sphère de protection ne rencontrera pas le centre d'une autre. Si v est la vitesse, supposée invariable, de la molécule mobile, le volume balayé en une seconde par la sphère de protection est $\pi \sigma^2 v$. n étant la densité moléculaire, il y aura dans ce volume : $n \pi \sigma^2 v$ centres d'autres molécules. Le nombre de choc $\mathcal{V}$ est donc :

$$\mathcal{V} = n \pi \sigma^2 v$$

D'où le libre parcours moyen :

$$l = \frac{v}{\mathcal{V}} = \frac{1}{n \pi \sigma^2}$$

n est donné par la relation :

$$n = \frac{p}{kT}$$

Soit

$$n = 9,656 \cdot 10^{15} \left(\frac{P_{\mu}}{T} \right)$$

P_{μ} est la pression en micron de mercure ($1_{\mu} = 10^{-3}$ mm)

Nous voyons donc que l est proportionnel à la température et inversement proportionnel à la pression et au diamètre de la molécule.

Nous pouvons améliorer le raisonnement en supposant toutes les molécules en mouvement à la même vitesse. Si v est la vitesse absolue de la molécule choisie et r sa vitesse relative par rapport aux autres molécules, un calcul identique au précédent nous donne :

$$l = \frac{v}{\mathcal{V}} = \frac{v}{n \pi \sigma^2 r} = \frac{1}{n \pi \sigma^2} \cdot \frac{v}{r}$$

Dans le calcul du rapport $\frac{v}{r}$ CLAUSTIUS a conclu que :

$$\frac{v}{r} = \frac{3}{4}$$

Il est plus rigoureux d'admettre la loi de distribution réelle des vitesses de MAXWELL au lieu d'une vitesse uniforme pour toutes les molécules. On arrive ainsi à la formule de MAXWELL, généralement adoptée :

$$\frac{1}{\sqrt{2} \pi n \sigma^2}$$

Le nombre de chocs par seconde étant :

$$v = \sqrt{2} \pi n \sigma^2 v$$

La formule de MAXWELL peut être généralisée au cas d'une molécule de masse m' mobile dans un gaz dont les molécules ont pour masse m . Si on adopte pour σ la moyenne arithmétique des diamètres des molécules :

$$\sigma_1 = \frac{\sigma + \sigma'}{2}$$

Le libre parcours moyen l' de la molécule m' est donné alors par la formule :

$$l' = \frac{1}{\pi n \sigma_1^2 \sqrt{1 + \frac{m'}{m}}}$$

Nous utiliserons par la suite cette formule.

Remarque

Les vitesses sont réparties autour de leur moyenne suivant la loi de distribution de MAXWELL, de même les parcours libres sont en général différents du libre parcours moyen l . Par un calcul de probabilité, on peut déterminer leur répartition autour du libre parcours moyen.

On constate ainsi qu'il y a très peu de molécules dont le libre parcours moyen est supérieur à 1 : 1 sur 148 pour l_1 supérieur à 51 et 1 sur 22.027 pour l_2 supérieur à 10 l.

b) - Calcul du libre parcours moyen dans le cas du brai

Comme il n'est pas possible de connaître la loi de répartition des masses moléculaires dans le brai, il ne peut être question de calcul d'un libre parcours moyen réel.

Une valeur approximative peut être calculée à partir du diamètre des grosses molécules et d'une pression de 10^{-4} mm de mercure, soit 0,1 μ à la température ambiante (21°). WOOD et PHILIPS⁽¹²⁾ ont montré que les plus fortes masses moléculaires des constituants d'un brai étaient voisines de 5.000. Ces valeurs correspondent aux corps les plus lourds d'un brai très dur (traitement spécial).

Si l'on admet pour ces brais un poids spécifique de l'ordre de 1,3 g/cm³, on peut calculer le diamètre σ' de la molécule.

La masse d'une molécule est :

$$m' = \frac{\pi}{6} \sigma'^3 d$$

D'où la masse d'une molécule-gramme :

$$M = 6,023 \cdot 10^{23} \frac{\pi}{6} \sigma'^3 d = 3,155 \cdot 10^{23} \sigma'^3 d$$

Soit :

$$\sigma'^3 = \frac{M}{3,155 \cdot 10^{23} d} = 3,17 \cdot 10^{-24} \frac{M}{d}$$

$$\sigma' = 1,42 \cdot 10^{-8} \left(\frac{M}{d}\right)^{1/3} \quad (\text{en cm})$$

Soit dans le cas du brai choisi :

$$\sigma' = 1,42 \cdot 10^{-8} \left(\frac{5.000}{1,3}\right)^{1/3}$$

$$\sigma' = 2,23 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

On peut admettre pour les molécules de l'air
valeur moyenne :

$$\sigma = 3,70 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

Si l'on reprend la formule généralisée de MAXWELL :

$$l' = \frac{1}{n \sigma_1^2 \sqrt{1 + \frac{m'}{m}}}$$

avec

$$n = 9,656 \cdot 10^{15} \left(\frac{P}{T}\right)$$

$$\sigma_1 = \frac{\sigma + \sigma'}{2}$$

$$m = \frac{M}{N_A}$$

N_A étant le nombre d'Avogadro et qu'on l'applique au cas
particulier :

$$n = 9,656 \cdot 10^{15} \left(\frac{0,1}{294}\right)$$

$$n = 3,28 \cdot 10^{12}$$

$$\sigma_1 = \frac{3,70 \cdot 10^{-8} + 2,23 \cdot 10^{-7}}{2} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

$$m' = \frac{5.000}{6,02 \cdot 10^{23}} = 8,3 \cdot 10^{-21} \text{ g}$$

$$m = \frac{29}{6,02 \cdot 10^{23}} = 4,8 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

$$\frac{m'}{m} = \frac{8,3 \cdot 10^{-21}}{4,8 \cdot 10^{-23}} = 1,73 \cdot 10^2 = 17,3$$

D'où :

$$l' = \frac{1}{3,28 \cdot 10^{12} \cdot 1,69 \cdot 10^{-14} \sqrt{174}}$$

$$\frac{1}{3,28 \cdot 10^{12} \cdot 1,69 \cdot 10^{-14} \sqrt{174}} = 1 \neq 4,3 \text{ mm}$$

c) - Appareil (Fig. 22)

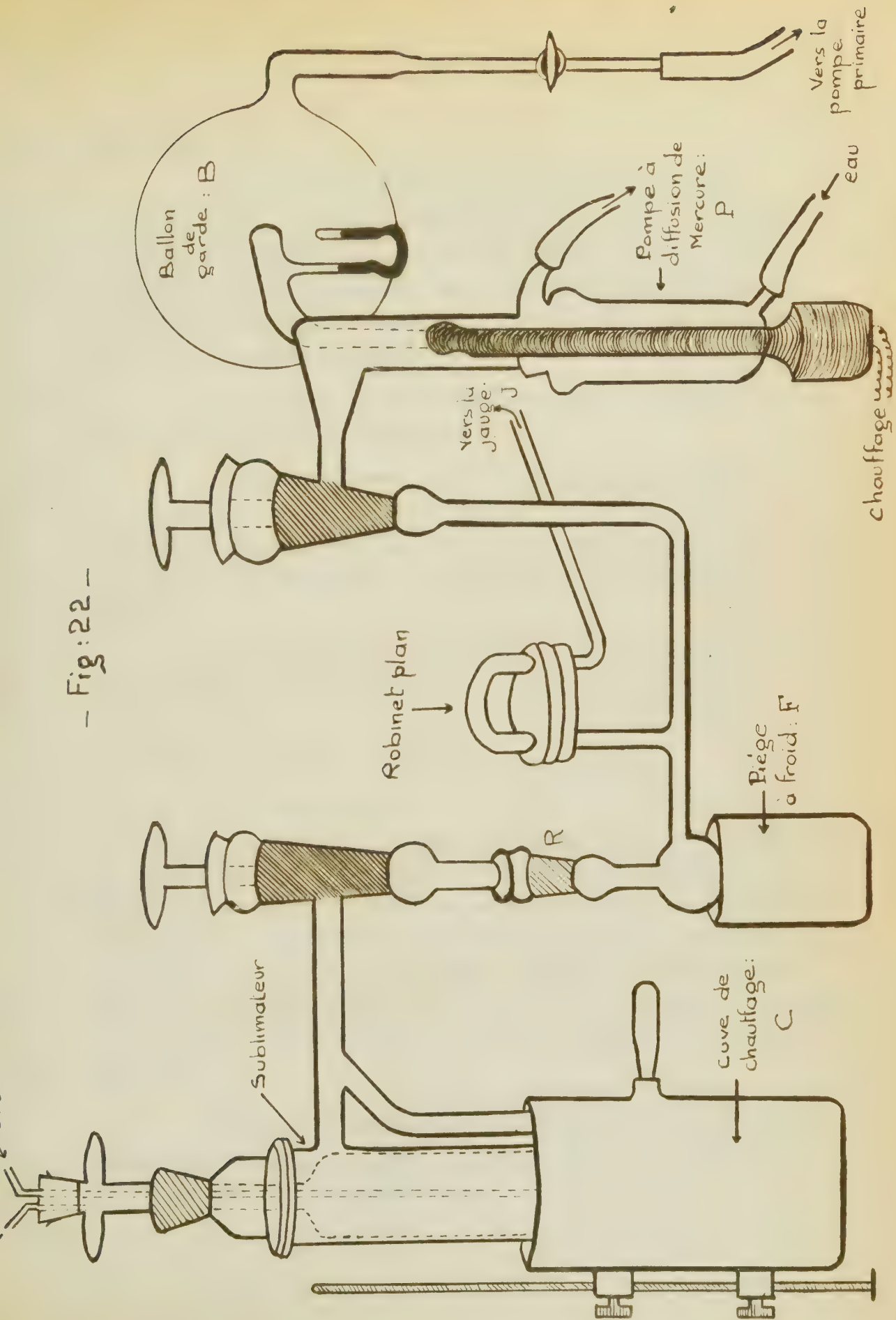
L'appareil de sublimation moléculaire utilisé comprend trois parties principales :

- Une installation de vide poussé
- Un sublimateur
- Un système de chauffage

Installation de vide

Un vide primaire de l'ordre de 0,1 mm de mercure est créé dans l'appareil par une pompe à rotor excentrique. Ce vide est abaissé à 10^{-5} mm de mercure par une pompe secondaire, P, à diffusion de mercure. Entre les deux pompes, est intercalé un ballon de garde B, de grande capacité. Pour éviter tout retour de vapeur vers les pompes ou, au contraire, une condensation de mercure au sublimateur, la pompe secondaire est suivie d'un piège à froid F. Celui-ci est refroidi dans un vase Dewar par un mélange de neige carbonique et d'acétone. Une jauge à ionisation J permet de mesurer à chaque instant le vide.

- Fig: 22 -



Sublimateur

Le sublimateur de MM PARIAUD et DUFOUR (Brevet n° 681.521) est essentiellement constitué par deux cylindres en verre, verticaux et co-axiaux. La distance entre les deux cylindres est de 2 mm, ce qui nécessite des tubes de verre parfaitement calibrés et axés. Il est relié à l'installation de vide par le rodage cône R.

Le cylindre extérieur est appelé "évaporateur" et le cylindre intérieur "condenseur".

Le condenseur est refroidi intérieurement par une circulation d'eau. Il peut tourner autour de son axe, permettant ainsi de fractionner la sublimation sans ouvrir l'appareil pour recueillir successivement les fractions sublimées.

Pratiquement, le fractionnement d'une sublimation s'est toujours fait par démontage complet de l'appareil après dépôt de chaque fraction, ce qui rend l'opération très longue et limite le nombre de fractions.

La définition même de la sublimation moléculaire conditionne la forme de l'appareil (absence de chocs contre les parois) et ses dimensions (distance évaporateur-condenseur inférieure au libre parcours moyen des molécules à la pression considérée). L'appareil de HUBACHER⁽²⁷⁾ permet une sublimation fractionnée sous vide très poussé, mais impose aux molécules sublimées plusieurs chocs sur la paroi chaude avant d'atteindre le condenseur. Il ne peut être considéré comme un sublimateur moléculaire.

Dans l'appareil que nous avons utilisé, le sublimat se dépose exactement en face du film à sublimer, il n'y a donc pas eu de chocs intermédiaires.

Système de chauffage

Le sublimateur est chauffé dans une cuve en cuivre C contenant un bain d'huile. La cuve est munie de deux thermoplongeurs et d'un thermomètre à contact permettant de maintenir le bain à une température constante. Un agitateur magnétique, au fond de la cuve, assure le brassage du bain pour éviter toute surchauffe locale.

d) - Mode opératoire

L'échantillon, mis en solution dans du chloroforme, est déposé sur la face intérieure de l'évaporateur de telle façon qu'après départ du solvant, il reste une fine pellicule cellée à la paroi. On garnit ainsi la surface de l'évaporateur de quelques bandes parallèles à l'axe d'environ 1 cm de large. Devant ouvrir l'appareil après chaque température, nous avons adopté cette technique afin d'obtenir des quantités sublimées plus importantes.

Cette opération terminée, le sublimateur est fermé et placé dans la cuve C. On fait alors le vide dans l'installation.

Les pompes permettent d'atteindre une pression d'environ 10^{-5} mm de mercure. Ainsi, compte tenu de la valeur du libre parcours moyen calculée précédemment dans des conditions défavorables, nous pensons être assurés d'avoir entre évaporateur et condenseur une distance suffisamment faible pour éviter les chocs intermoléculaires. La pression étant fixée une fois pour toute, restait la possibilité de fractionnement par changement de température. Les températures de sublimation ont été fixées successivement à 50, 100, 150 puis 200° C. La complexité des fractions sublimées et recueillies obligeait à introduire la variable temps, qui devait intervenir dans la vitesse de sublimation.

Aussi, après divers essais, les temps de chauffage ont été fixés à 24, 72, 144 heures. On a pu remarquer que la sublimation était toujours terminée après 144 heures quelle que soit la température adoptée.

La quantité soluble B' a été décomposée en fractions par extraction fractionnée :

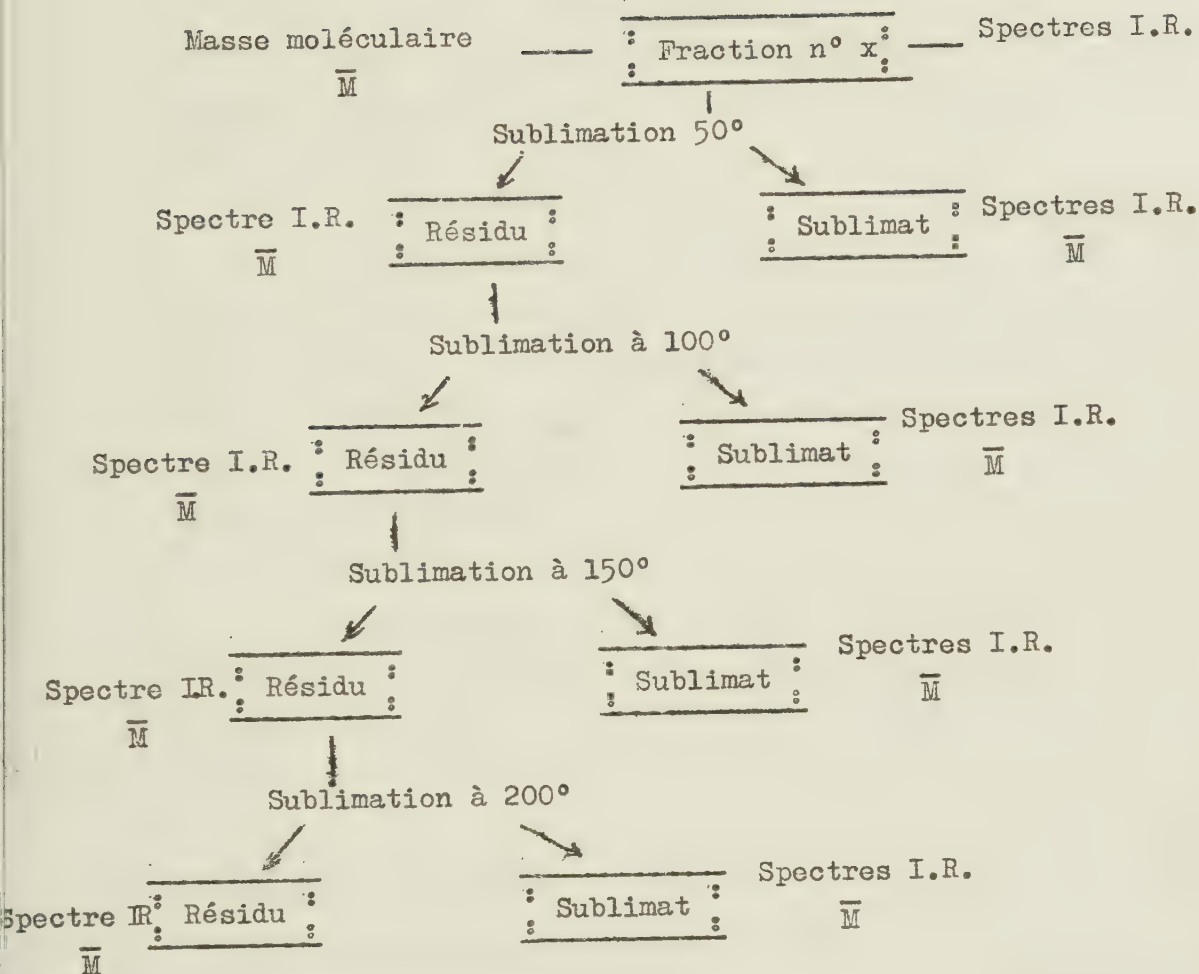
Extraction	25 cm ³ /g	fraction n° 1	
25 - 50	-	-	2
50 - 150	-	-	3
150 - 250	-	-	4
250 - 500	-	-	5
500 - 2.000	-	-	6

1, 2 6, furent successivement soumises à la sublimation.

Les différentes fractions sublimées ont été soumises à des traitements systématiquement identiques. Cette nécessité était imposée par le fait que nous souhaitions

- 1 - Soumettre à d'autres fractionnements les constituants non évaporés (tout fractionnement des sublimats étant rendu impossible par la faible masse recueillie).
- 2 - Comparer les diverses fractions obtenues.

Les opérations successives sont schématisées ci-après.



La sublimation moléculaire des différentes extractions faites par l'hexane montre que le sublimat à 50° disparaît alors que ceux à 150° et 200° voient leur importance augmenter lorsque nous passons de la fraction n° 1 à la fraction n° 6.

D'autre part, nous constatons une insolubilisation partielle des résidus de sublimation : après avoir enlevé la bande, à l'évaporateur, avec un solvant, il reste une pellicule noire. Le phénomène commence avec la fraction n° 2 après 144 heures de chauffage à 200°. Par contre, pour la fraction n° 6, dès 24 heures de sublimation à 100°, il y a un début d'insolubilisation, celle-ci devient très importante à 200°. Ce résidu est insoluble, même dans la pyridine.

Le fractionnement par solvant est efficace. Il semble donc que le brai évolue avec la température, les agents de cette évolution se trouvant de préférence dans les fractions lourdes (en fin d'extraction).

B) - ETUDE STRUCTURALE

I - Masses moléculaires (tableau XXXIII)

Les premières déterminations ont été faites par cryoscopie dans le benzène. Ce solvant a été abandonné par la suite, pour des raisons de solubilité, en faveur du nitrobenzène. Ce dernier est en effet un meilleur solvant du brai et sa constante cryoscopique est assez élevée.

On peut constater dans le tableau XXXIII que les masses moléculaires des sublimateurs sont systématiquement plus fortes que celles des résidus de sublimation. Ceci est contraire aux prévisions. D'autre part, les valeurs des masses moléculaires ne se succèdent pas dans un ordre simple.

TABLEAU XXXIII

Fractions	n° 1	n° 2	n° 3	n° 4	n° 5	n° 6
% Extrait	17	8	10	7,5	7,5	6
$\bar{M}$ (fractions)	298	305	312	334	370	513
T°	Echantillon					
50°	Sublimat	557	249	293	Néant	Néant
	Bande (1)	166	225	297	269	420
	Bande (2)	157	272	283	253	327
	Bande (3)	155	131	291	167	460
100°	Sublimat	337	317	286	222	415
	Bande (1)	110	523	212	558	177
	Bande (2)	115	269	207	324	196
	Bande (3)	119	119	180	307	264
150°	Sublimat	154	314	289	292	355
	Bande (1)	190	216	181	151	292
	Bande (2)	189	210	171	181	692
	Bande (3)	197	216	244	161	602
200°	Sublimat	275	500	265	410	625
	Bande (1)	109	356	140	173	246
	Bande (2)	115	171	112	164	587
	Bande (3)	115	131	106	192	712

Masses moléculaires apparentes des différentes fractions
obtenues par sublimation moléculaire.

Au cours des premières extractions, on peut penser que les molécules possèdent de faibles poids moléculaires. Si elles contenaient des groupements fonctionnels réactifs, l'augmentation du poids moléculaire pourrait être due aux produits des réactions ou condensations qui apparaîtraient sur le condenseur lui-même.

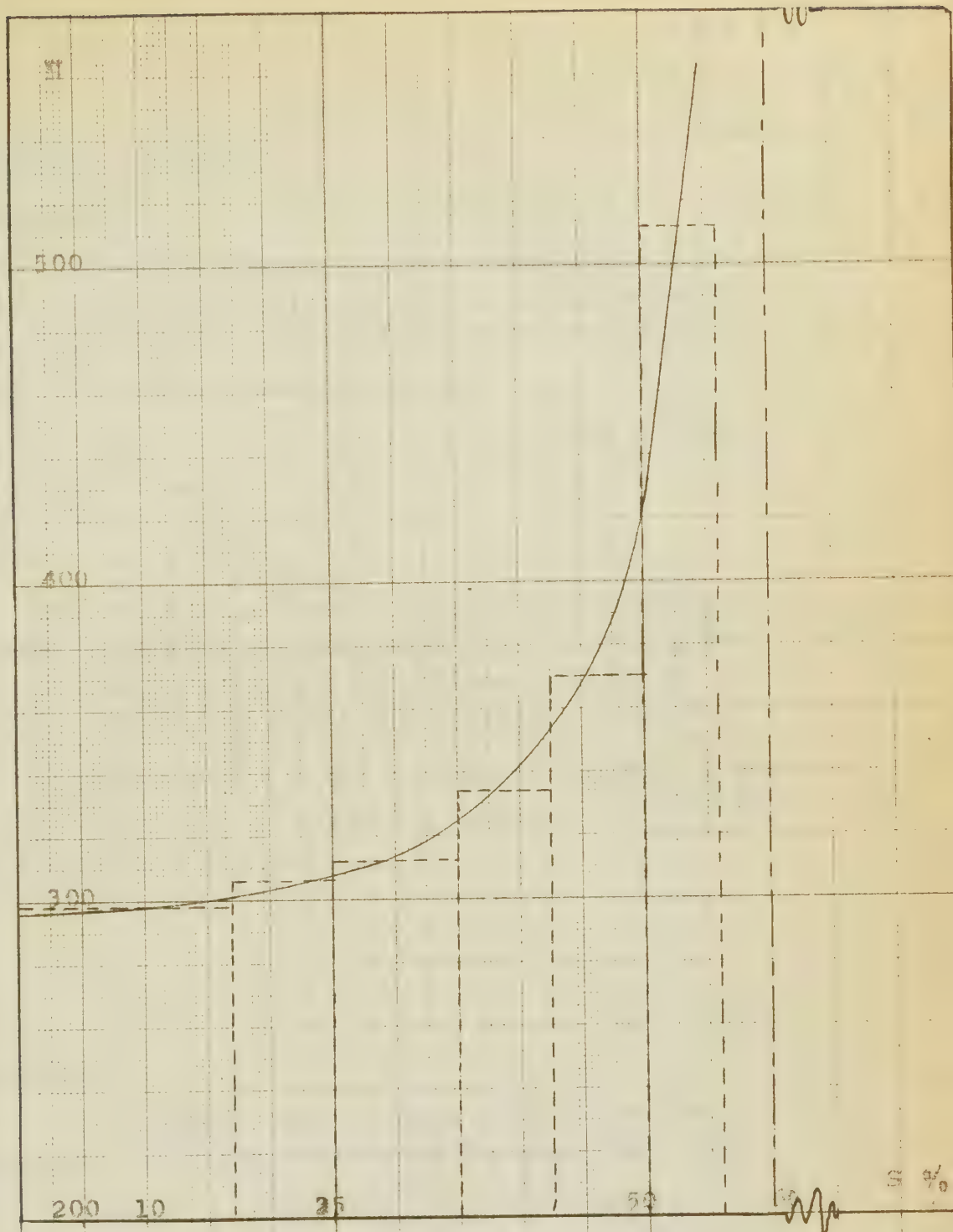
Par contre, l'élévation de température sous faible pression pourrait être responsable d'un cracking des fractions plus lourdes, non sublimables, à l'évaporateur. Cette conclusion repose sur deux faits expérimentaux :

- Le dépôt noir, restant à l'évaporateur, insoluble dans la pyridine ou le nitrobenzène montre que la condensation en carbone a augmenté.

- WOOD et PHILIPS⁽¹²⁾ soumettant certaines fractions lourdes de brai à la distillation moléculaire trouvèrent des poids moléculaires plus élevés pour les distillats que pour les résidus. La distillation (250° sous 10^{-4} mm de mercure) de la fraction soluble dans le benzène les conduit, par exemple, à des produits dont la masse moléculaire moyenne est 419 alors que celle du résidu n'est que de 409. Ils ont vérifié l'hypothèse du cracking en chauffant une fraction lourde à $200-250^{\circ}$, en tube scellé, durant quelques heures : sur deux essais, après ce traitement, le poids moléculaire de 900 était tombé à 300 et à 486.

Nos résultats sont difficilement interprétables, toutefois ils concordent avec ceux des auteurs précédents qui trouvèrent, par osmométrie, que 50 % des molécules du brai avaient une masse comprise entre 150 et 350.

Nous donnons fig. 23 la courbe de répartition des masses moléculaires de l'extrait du brai n° 1 par l'hexane.



- Fig. 23 -

Courbe de répartition des masses moléculaires
moyennes des corps du brai n° 1 solubles
dans l'hexane.

II - Spectres Infra-Rouge

Mode opératoire

L'absorption des solutions chloroformiques a été mesurée dans le domaine infra-rouge. L'épaisseur des couches liquides introduites sur le faisceau entre les lames de chlorure de sodium était de 0,5 mm.

L'appareil utilisé est un spectrographe Infra-Rouge Leitz à double faisceau.

Résultats

Les spectres I.R. des six fractions obtenues par extraction à l'hexane sont donnés fig. 24. Sur la fig. 25, nous avons réuni les spectres des sublimats et résidus de sublimation à 50° et 100° pour les fractions n° 1 et n° 5.

Les spectres I.R. des différentes fractions de brai sont très voisins les uns des autres. Nous pouvons les diviser en trois régions distinctes :

- de 3 μ à 4 μ
- de 5,5 μ à 8 μ
- de 11 μ à 12,5 μ

1ère région

Elle comprend quatre bandes d'absorption dues probablement aux liaisons de l'atome d'hydrogène :

- 2,84 μ : liaisons O-H et N-H probables
- 3,24 μ : - C-H sur noyau aromatique
- 3,38 μ : - C-H d'une chaîne aliphatique.
- 3,45 μ

2ème région

Cette région du spectre est également formée de quatre bandes d'importances inégales :

- 5,78 μ : liaison -C=O probable
- 6,23 μ : liaisons -C=C- en position conjuguée du noyau aromatique, mais aussi vibration de déformation des groupements -CH^3 ou -CH^2 - sur le même noyau.
- 6,85 μ { : vibration de déformation du groupement
- 7,24 μ } : -CH^3 et -CH^2 - d'une chaîne carbonée
-) aliphatique

3ème région

Au delà de 11 μ on retrouve une série de bandes dont la plus importante est à 11,29 μ . Elles sont dues, probablement aux noyaux aromatiques polysubstitués ou polycondensés.

Les bandes d'absorption correspondant aux hydroxyles (2,84 μ) ou aux groupements carboxylés (5,78 μ) n'apparaissent pas sur tous les spectres. D'autre part, lorsqu'elles sont présentes, leur importance est minime.

Pratiquement, il y a quatre bandes fortes toujours confirmées, ce sont celles situées à 3,37-3,45 μ , 6,23 μ , 6,85 μ et enfin 11,29 μ .

Nous ne pouvons donc pas, à priori, différencier les fractions par leur spectre I.R. Toutefois, une étude plus approfondie de ceux-ci nous permet de remarquer que, bien que semblables, l'intensité relative des bandes varie de l'un à l'autre. Nous donnons, dans les tableaux XXXIV à XL, les différentes intensités de bandes, ainsi que les valeurs des deux rapports :

$$r = \frac{I(3,37)}{I(6,23)} \quad \text{et} \quad r' = \frac{I(6,85)}{I(6,23)}$$

r et r' représentent un rapport entre les intensités dues aux chaînes aliphatiques d'une part, et aux noyaux aromatiques d'autre part.

Ainsi, nous voyons que ces rapports décroissent quand on décrit la courbe d'extraction depuis son origine jusqu'à la limite. Il en est de même au cours de la sublimation : r et r' des sublimats décroissent quand la température augmente.

Ceci nous permet d'affirmer que notre hypothèse d'abandon de corps au cours des extractions successives est justifiable.

Nous constatons, de plus, que les valeurs de r et r' pour les sublimats à 200° sont, à partir de l'extraction 25-50 cm³/g, supérieures à celles des sublimats à 150°. Or, cette anomalie coïncide avec les dépôts à l'évaporateur ; dépôts que nous avons attribués au cracking.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons chauffé l'extraction 500-2.000 en ballon fermé, mais au contact de l'air. Nous remarquons après l'opération le même phénomène d'insolubilisation, quant au spectre, il est nettement différent des précédents (fig. 24). Les rapports r et r' sont passés de 0,51 à 2 pour r et 0,82 à 1,12 pour r' .

Ainsi, nous avons bien cracking de certaines molécules à l'évaporateur au cours de la sublimation. Il augmente lorsque l'on tend vers la limite, c'est-à-dire lorsque la complexité moléculaire augmente. Enfin, il conduirait à des produits à chaîne aliphatique.

TABLEAU XXXV - (Fraction n° 1)

T°	Long. d'onde	3,24	3,37	6,23	6,85	11,29	r	r'
	Echant.							
	Sublimat	15	83	30	53,5	32,5	2,77	1,78
	C = 43,8 g/l							
50°	Bande (1)	0	15	21	7	2	0,715	0,333
	C = 5,6 g/l							
	Bande (2)	0	17	5,5	8	2	3,09	1,45
	C = 4,5 g/l							
	Bande (3)	3	32	14	13,5	5	2,29	0,965
	C = 9,2 g/l							
	Sublimat	1,5	57	24	25	11	2,37	1,04
	C = 9,6 g/l							
100°	Bande (1)	0	7	11	4	2	0,635	0,364
	C = 3,6 g/l							
	Bande (3)	0	2,5	18	9	3,5	0,139	0,5
	C = 4,7 g/l							
150°	Sublimat	0	18	15	10	2,5	1,20	0,665
	C = 6 g/l							

Intensités des bandes d'absorption I.R.
des différents échantillons

TABLEAU XXXVI - (Fraction n° 2)

T°	Long. d'onde	3,24	3,37	6,23	6,85	11,89	r	r'
	Echant.							
	Sublimat C = 16,2 g/l	1	28	15	26	18	1,87	1,73
50°	Bande (1) C = 8,1 g/l	0	3	10,5	12	11	0,286	1,14
	Bande (2) C = 6,7 g/l	0	0	4	4,5	3	0	1,12
100°	Sublimat C = 29,8 g/l	5,5	26	30	39,5	37	0,87	1,32
	Bande (1) C = 6,8 g/l	0	0	5,5	4	2	0	0,73
200°	Sublimat C = 3,2 g/l	0	22	1,5	6,5	2	14,0	4,35

TABLEAU XXXVII - (Fraction n° 3)

T°	Long. d'onde	3,24	3,37	6,23	6,85	11,29	r	r'
	Echant.							
50°	Sublimat C = 20,45 g/l	7,5	43	20	33	22,5	2,15	1,65
	Bande (1) C = 16,3 g/l	5	16,5	15	24	19,5	1,10	1,60
100°	Sublimat C = 38,4 g/l	15	44	34	43	37	1,29	1,26
200°	Sublimat C = 4,55 g/l	0	15	9	4,5	4	1,67	0,5

Intensités des bandes d'absorption I.R.
des différents échantillons

TABLEAU XXXVIII - (Fraction n° 4)

Même concentration 20,5 g/l

T°	Long. d'onde	3,24	3,37	6,23	6,85	11,29	r	r'
	Echant.							
	Bande (1)	4,5	15	18	15	16,5	0,835	0,835
50°	Bande (2)	5	14,5	17,5	19,5	16,5	0,830	1,11
	Bande (3)	8	18	31,5	24	18	0,570	0,76
	Sublimat	9	21	29	26,5	20	0,725	0,915
	Bande (1)	7	18	27	24,5	13,5	0,665	0,908
100°	Bande (2)	8	20	28,5	26	16,5	0,705	0,912
	Bande (3)	8,5	19	27	23	15	0,705	0,85
	Sublimat	8	17,5	30	27	15	0,585	0,90
150°	Bande (1)	5	10	19	7	4	0,525	0,37
	Bande (2)	4	12	17	9	3	0,705	0,53
	Sublimat	0	7,5	6,5	5,5	0	1,15	0,845
200°	Bande (1)	0	4	5	4	0	0,80	0,80

Intensités des bandes d'absorption I.R.
des différents échantillons

TABLEAU XXXIX - (Fraction n° 5)
(Même concentration : C = 20,5 g/l)

T°	Long. d'onde Echant.	3,24	3,37	6,23	6,85	11,29	r	r'
50°	Bande (1)	5	15	24	23	17,5	0,96	0,625
	Bande (2)	6	20,5	23	25,5	21,5	1,11	0,89
	Bande (3)	4	15	16,5	17,5	15	1,06	0,91
100°	Sublimat	5	22	20,5	23	16,5	1,12	1,07
	Bande (1)	0	6	9	7	4,5	0,78	0,665
	Bande (3)	0	8	11,5	9,5	6	0,91	0,695
150°	Sublimat	7	18	25	26	18	1,04	0,72
	Bande (1)	0	0	8	0	0	0	0
200°	Sublimat	0	4,5	5	9	0	1,8	0,9
	Bande (1)	0	6	3	4,5	0	1,5	2

Intensités des bandes d'absorption I.R.
des différents échantillons

TABLEAU XL - Fraction n° 6)
Même concentration : 4,73 g/l

T°	Long. d'onde	3,24	3,37	6,23	6,85	11,25	r	r'
	Echant.							
50°	Bande (1)	1	10	7	6	2	1,43	0,86
	Sublimat	0	10	7,5	4,5	0	1,33	0,60
100°	Bande (1)	0	0	6,5	2,5	1,5	0	0,385
	Sublimat	7	9,5	5	6,5	3	1,90	1,3
150°	Bande (1)	7	8	2	3	5	4	1,5

Intensités des bandes d'absorption I.R.
des différents échantillons

CONCLUSION

L'analyse immédiate du brai de houille représente un problème expérimental complexe, pratiquement insoluble, étant donné le nombre et la diversité des constituants. Serait-elle résolue, le problème du brai resterait entier. Il ne peut être possible d'envisager une reconstitution. A celle-ci échapperait toujours un ou plusieurs constituants dont l'importance pondérale pourrait être minime, alors que son rôle dans le brai serait primordial.

Plutôt que l'analyse immédiate totale, la connaissance de groupes caractéristiques, en nombre peu élevé, de propriétés bien définies, permettrait probablement de mieux connaître et par conséquent mieux utiliser ce produit résiduaire que l'industrie de la houille fournit en grande quantité.

Il est difficile de tirer des conclusions vraiment satisfaisantes des fractionnements proposés jusqu'ici. Certes, la distillation a été fort utile pour la connaissance du brai, mais nous avons montré, comme bien d'autres chercheurs, que tout chauffage du brai entraîne un cracking, et par conséquent de profondes modifications. Quant aux nombreuses méthodes d'extraction par solvants sélectifs proposées, elles ne sont guère plus satisfaisantes. Elles dépendent d'un grand nombre de paramètres, et sont difficilement reproductibles. Nous avons conservé leur usage et abandonné leur principe. Il nous a paru nécessaire d'introduire la condition formelle d'extraction totale.

Ainsi, ces méthodes perdent-elles leur caractère uniquement empirique regrettable. Les résultats expérimentaux doivent alors conduire à de meilleures interprétations.

Adoptant la méthode d'extraction par solvants ainsi modifiés, MM PARIAUD et DELESSARD⁽¹⁶⁾ ont montré que la pyridine était un excellent solvant du brai, capable de laisser un insoluble permanent I. Poursuivant le fractionnement de la solution pyridinique par une reprécipitation par l'eau, ils résolvaient le brai en deux nouveaux groupes A et B bien définis pour un brai donné.

Cette méthode, très intéressante du point de vue théorique, présente l'inconvénient pratique d'être longue et minutieuse et ne permet pas de récupérer intégralement la fraction B.

Était-il possible, en conservant le principe de l'extraction totale par solvants, de dissoudre d'un échantillon de brai la fraction B seule ? Pour ce faire, nous devons rechercher un solvant dont la limite d'extraction S_L correspondrait à B. Au moins, trouverions-nous là une première analogie pondérale. Ce solvant ne pouvait être la pyridine ; cette constatation laissait donc pour nous l'éventualité d'au moins deux solvants nettement différents. La première partie de cette étude nous montre que cette hypothèse a été confirmée, et qu'une généralisation partielle a pu être mise en évidence.

On a pu montrer qu'un groupe de solvants (alcools, carbures, etc...) correspondait à une limite d'extraction voisine de B pour un brai donné. Toutefois, l'analogie pondérale n'est vraiment rigoureuse que pour les alcools. En outre, un second groupe de solvants s'est dégagé de cette étude, sa limite d'extraction étant voisine de la somme (A + B) obtenue par la méthode PARIAUD-DUFOUR-DELESSARD.

Nous avons recueilli là, après application de nos méthodes à différents brais, la preuve de l'existence de deux fractions nettement différenciées dans le brai de houille. Elles-même sont séparables par deux groupes de solvants dont les limites d'extraction diffèrent toujours d'au moins 15 %.

La comparaison des courbes d'extraction de différents brais par un même solvant nous conduit à d'intéressantes remarques. En dehors des interprétations possibles sur le fractionnement lui-même, la méthode permet d'établir une classification des brais qui ne repose plus sur des essais empiriques et souvent sans signification. Elle présente au moins l'avantage d'être strictement reproductible. Cette classification, basée sur l'extraction totale, peut être effectuée

- soit en fonction de la constante entrant dans l'équation qui traduit l'extraction.
- soit à partir de la tangente à l'origine de la courbe représentant cette fonction.

De plus, il nous a paru remarquable que cette classification corresponde à celles données par d'autres méthodes expérimentales totalement différentes des méthodes d'extraction.

L'identification pondérale des deux fractions les plus solubles d'un brai obtenues par la méthode de reprécipitation fractionnée et la méthode d'extraction totale, peut paraître insuffisante. Elle n'est cependant pas due au hasard. La complexité de ces fractions diminue dans de grandes proportions la valeur des services que peuvent rendre les méthodes physico-chimiques de comparaison. Celles-ci, au moins, nous ont permis de montrer l'efficacité du fractionnement par notre méthode d'extraction totale.

La division du brai en trois fractions nettement différenciées permettra sans aucun doute de simplifier le travail de ceux qui tiendraient à résoudre le problème très complexe de l'analyse élémentaire des brais.

Son mérite, nous le croyons, est au moins, en dehors des études plus théoriques à poursuivre, d'apporter aux laboratoires industriels une méthode de classification des brais reposant sur des notions moins empiriques que celles utilisées jusqu'ici.

BIBLIOGRAPHIE

- | | | | | |
|------|--------------------------------------|--|-------------|----------------|
| (1) | KRUBER | Berichte | <u>70 B</u> | 1556-64 (1937) |
| (2) | H.C. FRANCK | Brennstof-Chemie | <u>36</u> | 12-20 (1955) |
| | | - | <u>34</u> | 37 (1953) |
| (3) | F. HUGUES | Chimie et Industrie | <u>66</u> | 52-66 (1951) |
| (4) | DANANN | Brennstof-Chemie | <u>14</u> | 121 (1933) |
| (5) | ADAM - SHANNAN
G.S. SACK | J. Soc. Chem. Ind. | | 414 (1937) |
| (6) | BADENHORST-PEROLD | J. of Applied Chem.
(London) | <u>7</u> | 32-38 (1957) |
| (7) | GREENHOW - SMITH | Fuel | <u>37</u> | 354-58 (1958) |
| (8) | KRENKLER | Bitumen, Teere,
Asphalt, Peche | <u>1</u> | 234 (1950) |
| (9) | WIELAND - MULLER | Ann. | <u>564</u> | 199-07 (1949) |
| (10) | H. MALLISON | 40 Jahre Teerforschung
Strassenbau, Chemie
und Technik
Verlagsgesellschaft
m.b. H. | | 356 (1956) |
| | | Bitumen, Teere
Asphalt, Peche | <u>7</u> | (1956) |
| (11) | H.G. SHAFFER | Freiberger Forsch. | <u>A 51</u> | 35-65 (1956) |
| (12) | L.J. WOOD
G. PHILIPS | J. Appl. Chem.
(Londres) | <u>2</u> | 326-38 (1955) |
| (13) | B.G. SIMEK
J. LUDMILLA
J. HELM | Brennstoffe-Chemie | | 384-89 (1936) |
| | | Recueil des travaux
de l'Académie de Masargk | | 639-49 (1936) |
| | | Comptes-Rendus de
l'Institut pour l'étude
scientifique des
charbons - Prague | | 37-75 (1937) |
| (14) | DICKINSON | J. Soc. of Chem. Ind. | <u>64</u> | 121 (1945) |

(15)	PARIAUD-DUFOUR	Bull. Soc. Chim. de France	<u>22</u>	319	(1955)
(16)	DELESSARD	Thèse Ingénieur-Docteur Clermont-Ferrand			(1959)
(17)	DICKINSON-NICOLAS	Road Research Technical paper	<u>16</u>		(1949)
(18)	H.A. SACK	Thèse (Paris)			(1950)
(19)	GRILLET GREEN- THACKNER	(Université de Liège)			
(20)	DELESSARD	Thèse Ingénieur-Docteur (Clermont-Fd)		19	(1959)
(21)	d°	d°		45-53	(1959)
(22)	d°	d°		52	(1959)
(23)	d°	d°		19-25	(1959)
(24)	d°	d°		11-18	(1959)
(25)	DELOMIER	Thèse Ingénieur-Docteur (Clermont-Fd)			(1960)
(26)	PARIAUD - DELOMIER COUDERC	Bull. Soc. Chim. (à paraître)			
(27)	HUBACHER	Ind. Eng. Chem. Anal.	<u>15</u>	448	(1943)

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
 <u>1e PARTIE</u>	
ESSAI DE FRACTIONNEMENT	6
A - Extraction par différents solvants	8
1) - Mode opératoire	9
2) - Résultats	12
3) - Courbes d'extraction	18
4) - Généralisation	19
B - Etude de la limite	42
I - Méthode spectrophotométrique U.V.	43
1) - Essai d'application de la loi de LAMBERT-BEER	43
2) - Existence d'une limite	49
3) - Correspondance entre la densité optique et les concentrations	58
II - Méthode basée sur les courbes de dissolution	63
1) - Recherche de la loi de dissolution	63
2) - Vérification de la fonction	65
III - Calcul des limites - Notion de vitesse d'extraction	71
1) - Limites S_L	71
2) - Constantes K	75
3) - Vitesse d'extraction	77
4) - Classification des brais	79
C - Conclusion	82
 <u>2e PARTIE</u>	
ETUDE DES FRACTIONS EXTRAITES A L'HEXANE	84
A - Méthodes de fractionnement	85
I - Extraction fractionnée	85
II - Sublimation moléculaire	89
B - Etude structurale	101
I - Masses moléculaires	101
II - Spectres Infra-Rouge	105
CONCLUSION	116
BIBLIOGRAPHIE	119

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Etude du transport pneumatique - Application à la cimenterie

Vu et approuvé

Clermont-Ferrand, le 18 Juin 1960

Le Doyen de la
Faculté des Sciences

P. REMY

N° 2482/1

Vu

et permis d'imprimer

Clermont-Ferrand, le 20 Juin 1960

Le Recteur de l'Académie de Clermont-Ferrand,

P. LOUIS

